

|  |
| --- |
| **ПРИЛОЖЕНИЕ 18**  **К ТИПОВЫМ ТРЕБОВАНИЯМ КОМПАНИИ «ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ НА ОБЪЕКТАХ ДОБЫЧИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ КОМПАНИИ»** |

**ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ ИЗ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ КИСЛОТНОГО ТИПА, МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

**№ П1-01.05 ТТР-0148**

**ВЕРСИЯ 1 ИЗМ. 1**

**МОСКВА**

**2023**

СОДЕРЖАНИЕ

[1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ 3](#_Toc115884001)

[2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ 4](#_Toc115884002)

[3. ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ, РЕАКТИВАМ 5](#_Toc115884003)

[4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ 7](#_Toc115884004)

[5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 8](#_Toc115884005)

[6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА 9](#_Toc115884006)

[7. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ 10](#_Toc115884007)

[8. ОТБОР ПРОБ 11](#_Toc115884008)

[9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ 12](#_Toc115884009)

[10. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ 18](#_Toc115884010)

[11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 20](#_Toc115884011)

[12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 23](#_Toc115884012)

[13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 24](#_Toc115884013)

2. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ
   1. Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой доли хлорорганических соединений (тетрахлорметана, трихлорметана, тетрахлорэтилена и бензилхлорида), выделяемых из химических реагентов кислотного типа, методом газовой хроматографии. Настоящая методика внесена в единый реестр методик измерений № ФР.1.31.2022.42952 (свидетельство 421/RA.RU.311290-2015/2022 от 21.03.2022).
   2. Наименование определяемых веществ и диапазоны измерений массовой доли хлорорганических соединений (далее – ХОС) приведены в Таблице 1.

**Таблица 1**

**Наименование определяемых веществ и**

**диапазоны измерений хлорорганических соединений**

| **Наименование компонента** | **Диапазоны измерений**  **массовой доли, мкг/г (млн-1, ppm)** |
| --- | --- |
| Тетрахлорметан | От 0,125 до 100,0 |
| Трихлорметан | От 0,625 до100,0 |
| Тетрахлорэтилен | От 0,625 до100,0 |
| Бензилхлорид | От 0,625 до 125,0 |

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Диапазон измерений и приписанные характеристики показателей точности измерений массовых долей хлорорганических соединений (тетрахлорметана, трихлорметана, тетрахлорэтилена и бензилхлорида), выделяемых из химических реагентов кислотного типа, приведены в таблице 2.

**Таблица 2**

**Диапазон измерений и приписанные характеристики**

**показателей точности измерений массовой доли ХОС**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **ОПРЕДЕЛЯЕМЫЙ КОМПОНЕНТ** | **ДИАПАЗОН ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ**  **ОПРЕДЕЛЯЕМОГО**  **КОМПОНЕНТА,**  **МКГ/Г (МЛН-1, PPM)** | **ПОКАЗАТЕЛЬ ПОВТОРЯЕМОСТИ (ОТНОСИТЕЛЬНОЕ СРЕДНЕКВАДРАТИЧЕСКОЕ ОТКЛОНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЕДИНИЧНОГО АНАЛИЗА, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ПОВТОРЯЕМОСТИ),**  **ΣR, %** | **ПОКАЗАТЕЛЬ ВОCПРОИЗВОДИМОСТИ (ОТНОСИТЕЛЬНОЕ СРЕДНЕКВАДРАТИЧЕСКОЕ ОТКЛОНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ), ΣR, %** | **ПОКАЗАТЕЛЬ ПРАВИЛЬНОСТИ (ГРАНИЦЫ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ ПОГРЕШНОСТИ ПРИ ВЕРОЯТНОСТИ**  **P = 0,95),**  **± ΔС, %** | **ПОКАЗАТЕЛЬ ТОЧНОСТИ (ГРАНИЦЫ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ ПРИ ВЕРОЯТНОСТИ**  **P = 0,95),**  **± Δ, %** |
| Бензилхлорид | От 0,625 до 6,25 включ.  Св. 6,25 до 125,0 включ. | 13  11 | 21  15 | 26  21 | 41  30 |
| Тетрахлорметан | От 0,125 до 1,25 включ.  Св. 1,25 до 100,0 включ. | 12  11 | 21  15 | 24  21 | 41  30 |
| Трихлорметан | От 0,625 до 6,25 включ.  Св. 6,25 до 100,0 включ. | 10  9 | 12  10 | 19  15 | 24  20 |
| Тетрахлорэтилен | От 0,625 до 6,25 включ.  Св. 6,25 до 100,0 включ. | 12  11 | 15  12 | 21  20 | 30  24 |
| Примечания   1. Относительное среднеквадратическое отклонение (СКО) результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости *σr* соответствует значению относительной стандартной неопределенности *ur.* 2. Относительное СКО результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости *σR* соответствует значению относительной стандартной неопределенности *uR*. 3. Значения границ относительной систематической погрешности измерения массовой доли ХОС δ с, получаемых по данной методике при доверительной вероятности P = 0,95, соответствуют относительной расширенной неопределенности значения смещения *Uо*() (при k = 2).  1. Значения границ относительной погрешности измерения массовой доли ХОС δ, получаемых по данной методике при доверительной вероятности P = 0,95, соответствуют относительной расширенной неопределенности *Uо*() (при k = 2). | | | | | |

1. ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ, РЕАКТИВАМ
   1. **Средства измерений**
      1. Газовый хроматограф с детектором электронного захвата (далее - ДЭЗ).
      2. Весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 с пределом измерений 200 г и пределами допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания ±0,0005 г.
      3. Дозатор пипеточный, диапазон измерений от 20 до 200 мкл, предел допускаемой погрешности не более ±1,5 % для минимальных, ±1,1 % для средних, ±0,6 % для максимальных объемов.
      4. Дозатор пипеточный, диапазон измерений от 100 до 1000 мкл, предел допускаемой погрешности не более ±1,5 % для минимальных, ±1,0 % для средних, ±0,5 % для максимальных объемов.
      5. Дозатор пипеточный, диапазон измерений от 1 до 50 см3, предел допускаемой погрешности не более ±1,5 % для минимальных, ±0,7 % для средних, ±0,5 % для максимальных объемов.
      6. Микрошприц вместимостью 1 мкл типа МШ-1. Диапазон дозируемого объема от 0,1 до 1 мкл. Пределы допускаемой систематической составляющей погрешности ±6 %. Предел допускаемого СКО случайной составляющей погрешности 2 %.
      7. Микрошприц вместимостью 10 мкл типа МШ-10. Диапазон дозируемого объема от 1 до 10 мкл. Пределы допускаемой систематической составляющей погрешности ±5 %. Предел допускаемого СКО случайной составляющей погрешности 1 %.
      8. Колбы мерные 2-10-2, 2-100-2 по ГОСТ 1770.
      9. Пипетки 1-2-1-0,5, 1-2-1-1, 1-2-1-2, 1-2-2-5, 1-2-2-10 по ГОСТ 29169.
      10. Цилиндр мерный 1-5-1, 1-10-1, 1-25-1, 2-50-1, 1-1000-1 по ГОСТ 1770.
      11. Средства измерений температуры с диапазоном измерений   
          от 0 °С до 50 °C и пределом допускаемой погрешности не более 0,5 °C.
      12. Средства измерений давления, обеспечивающее измерение атмосферного давления в диапазоне от 80,0 до 106,7 кПа с пределом допускаемой погрешности не более 0,7 кПа.
      13. Средства измерений относительной влажности, обеспечивающее измерение относительной влажности воздуха в диапазоне от 30 % до 90 %   
          с пределом абсолютной погрешности не более 6 % в интервале значений температуры по «сухому» термометру от 10 °С до 30 °C.
      14. Все средства измерений должны быть внесены Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений и иметь действующие сроки поверки. Средства измерений подлежат поверке (калибровке) метрологическими службами, аккредитованными на право поверки  
          (калибровки) СИ, в соответствии с нормативными документами, принятыми в РФ.
   2. **Вспомогательные устройства и материалы**
      1. Капиллярная колонка длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм. Неподвижная фаза - полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой (FFAP), 0,5 мкм.
      2. Воронка делительная ВД-3-100 ХС по ГОСТ 25336.
      3. Колба Кн-1-50- 19/26 ТС по ГОСТ 25336.
      4. Стеклянная колонна 25 см, диаметр 0,7-1,0 см по ГОСТ 25336.
      5. Эксикатор по ГОСТ 25336.
      6. Шкаф сушильный лабораторный нагрева, высушивания и тепловой обработки различных материалов в воздушной среде при температурах до 350 °С.
      7. Лабораторный плотномер или цифровой анализатор плотности.
   3. **Реактивы**
      1. Стандартный образец (СО) состава тетрахлорметана   
         ГСО 7211-95. Массовая доля тетрахлорметана не менее 99,0 %, относительная погрешность 0,5 %.
      2. Хлороформ СОП 0028-03 (трихлорметан, метилтрихлорид, хладон-20) СТХ. Массовая доля трихлорметана не менее 99,5 %, относительная погрешность 0,5 %.
      3. СО состава тетрахлорэтилена ГСО 7212-95. Массовая доля тетрахлорэтилена не менее 99,0 %, относительная погрешность 0,5 %.
      4. Бензилхлорид (импортный реактив, массовая доля основного вещества 99,8 %).
      5. Азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293.

3.3.6 Гелий газообразный особой чистоты по ТУ 0271-001-45905715.

3.3.7 Нефрас С2-80/120 по ТУ 38.401-67-108.

3.3.8 Топливо ТС-1 по ГОСТ 10227.

3.3.9 Петролейный эфир 70/100 по ТУ 2631-075-44493179.

3.3.10 Гидроксид калия, «х.ч.» по ГОСТ 24363.

3.3.11 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

3.3.12 Вода деионизированная по ГОСТ Р 52501.

3.3.13 Силикагель марки АСКГ по ГОСТ 3956.

3.3.14 Хлорид кальция (осушитель) по ТУ 6-09-4711.

3.3.15 2,2,4-триметилпентан (изооктан), эталонный по ГОСТ 12433.

3.3.16 Серебро азотнокислое, раствор 0,1 моль/дм3 по ГОСТ 1277.

3.4 Реактивы и стандартные образцы должны быть укомплектованы паспортами с не истекшим сроком годности.

3.5 Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов с метрологическими и (или) техническими характеристиками не хуже, чем у вышеперечисленных.

1. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ
   1. Данная методика основана на выделении хлорорганических соединений из водных растворов соляной кислоты с функциональными добавками (далее – РСК) посредством твердофазной экстракции с последующим измерением массовой доли тетрахлорметана, трихлорметана, тетрахлорэтилена и бензилхлорида методом газожидкостной хроматографии.
   2. В основе метода газожидкостной хроматографии лежит использование селективного на атомы хлора электронозахватного детектора (чувствительность к хлорсодержащим соединениям в 104-108 раз выше, чем к парафиновым и нафтеновым углеводородам).
   3. Измерение массовой доли тетрахлорметана, трихлорметана, тетрахлорэтилена и бензилхлорида проводят методом абсолютной градуировки хроматографа.
2. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
   1. При выполнении измерений массовой доли хлорорганических соединений в реагентах соблюдают требования действующих на территории РФ федеральных законов, правил и нормативных документов в области охраны труда, промышленной безопасности, пожарной безопасности, электробезопасности и охраны окружающей среды, а также действующих на предприятии инструкций и организационно-распорядительных документов, обеспечивающих безопасное и безаварийное проведение работ.
   2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, отвечающей требованиям ГОСТ 12.4.021. Работу с химическими реактивами необходимо проводить в вытяжном шкафу.
   3. Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к оборудованию и приборам. Организация обучения безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.
   4. Все работы с реагентами и нефтью проводят в зданиях и помещениях, соответствующих требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и имеющих средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.
   5. При работе с электрооборудованием соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и руководствами по эксплуатации используемого оборудования.
   6. При работе с чистыми веществами, а также растворами соляной кислоты с функциональными добавками соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными и едкими веществами в соответствии с ГОСТ 12.1.007.
   7. Освещение помещений лаборатории должно соответствовать требованиям СП 52.13330.2016.
   8. При выполнении измерений массовой доли хлорорганических соединений в химических реагентах содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны, а также уровни электромагнитных излучений и прочие вредные производственные факторы не должны превышать установленные санитарные нормы ГОСТ 12.1.005.
   9. Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности в соответствии с требованиями Федеральных норм и правил, действующих в организации документов, регламентирующих деятельность по эксплуатации радиационных источников.
   10. Утилизацию растворов и проб после выполнения измерений проводят в соответствии с нормативными документами по их утилизации
   11. В настоящей методике измерений не предусмотрено рассмотрение всех вопросов техники безопасности, связанных с ее применением. Пользователь настоящей методики несет ответственность за установление соответствующих правил охраны труда и охраны здоровья персонала, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед ее использованием.
3. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА

К выполнению измерений допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющие медицинских противопоказаний, имеющие высшее или среднее профессиональное образование, получившие разрешение на право ведения работ в области использования атомной энергии, а также ознакомившиеся с руководствами по эксплуатации применяемых средств измерений и настоящей методикой измерений, владеющие техникой газохроматографического анализа и процедурами обработки результатов.

1. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
   1. При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

* температура окружающего воздуха от 18 °С до 25 °С;
* атмосферное давление от 80,0 кПа до 106,0 кПа (от 600 до 800 мм рт. ст.);
* относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 20 °C;
* напряжение в сети (220 ± 10) В;
* частота переменного тока (50 ± 1) Гц.
  1. Средства измерений применяют в соответствии с требованиями технической документации по эксплуатации и безопасности их применения.
  2. Хроматографическое разделение компонентов пробы проводят с использованием газового хроматографа. Условия проведения хроматографического анализа приведены в Таблице 3.

**Таблица 3**

**Условия проведения хроматографического анализа**

|  |  |
| --- | --- |
| **Хроматографическая колонка** | **Капиллярная колонка длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм. Неподвижная фаза - полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой (FFAP), 0,5 мкм.** |
| Газ-носитель | Гелий |
| Расход газа-носителя | 0,9 см3/мин |
| Расход газа носителя на сбросе | 13,6 см3/мин (деление 1:15) |
| Газ-поддув | Азот |
| Расход газа-поддува | 20 см3/мин. |
| Тип детектора | ДЭЗ |
| Рабочая температура испарителя | 230 °С |
| Температурный режим термостата колонок | программирование:  - начальная температура колонки 50 °C (время выдержки 2 минуты),  -повышение температуры cо скоростью 5 °C/мин;  -конечная температура колонки 150 °C (время выдержки 10 минут) |
| Рабочая температура детектора | 280 °С |
| Объем дозирования пробы | 1 мкл |
| Время анализа | 30 мин |

*Примечание*: *Условия разделения компонентов газовой смеси, приведенные выше, являются справочными и могут быть изменены для конкретного хроматографа в целях достижения оптимального режима разделения.*

1. ОТБОР ПРОБ
   1. Отбор проб проводят в месте, защищенном от пыли и атмосферных осадков. Отбор проб осуществляют способами, зависящими от товарной формы реагента с соблюдением правил промышленной, пожарной, экологической безопасности и правил охраны труда.
   2. Пробы химических реагентов отбирают в соответствии с требованиями, установленными в технических условиях на химический реагент. Жидкий химический реагент перед отбором проб из тары перемешивают. Содержимое бочки перемешивают перекатыванием в течение 5 мин. Поверхность вокруг пробок, крышек и дна перед открыванием очищают. Отобранную пробу помещают в чистый, сухой контейнер. При сливании донной пробы фиксируется наличие или отсутствие осадка в отобранной пробе. Объединенную пробу жидкого реагента составляют смешением точечных проб. Для сохранения летучих компонентов, присутствующих в образцах, не следует держать образцы открытыми больше, чем это необходимо.
   3. Чтобы предотвратить потерю массовой доли хлорорганических соединений или загрязнение образца при открытии контейнера, рекомендуется по возможности испытывать образцы сразу после отбора проб.

*Примечание: Осторожно. Если пробу отбирают при температуре ниже комнатной, над образцом оставляют достаточное воздушное пространство для расширения при комнатной температуре.*

* 1. Перед началом испытания и взятием образца пробу в контейнере тщательно перемешивают.

1. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ
   1. **Приготовление модели нефти**

Модель нефти готовят путем смешения петролейного эфира,   
Нефраса С-2-80/120, топлива ТС-1 в соотношении 1:1:1. Перед использованием модели нефти определяют в ней исходное содержание ХОС.

* 1. **Приготовление сорбента**

В качестве сорбента используют силикагель марки АСКГ фракции   
0,3 - 0,5 мм. Сорбент готовят следующим способом: силикагель активируют выдержкой при температуре 180 °С в течение 2-х часов в сушильном шкафу с последующим охлаждением в эксикаторе, заполненным хлоридом кальция. После охлаждения вносят 15 % по массе дистиллированной воды и тщательно перемешивают до тех пор, пока силикагель не перестанет образовывать комков и прилипать к стенкам колбы.

* 1. **Подготовка хроматографа**

9.3.1. Подключение хроматографа к электрической сети, проверку герметичности газовых коммуникаций и вывод на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

* + 1. Настройку хроматографа после ремонта или замены хроматографической колонки осуществляет сервис-инженер или владелец самостоятельно.

Примечание − Монтаж линий электропитания, газовых линий и линий подачи пробы, а также предварительные (заводские) настройка и градуировка хроматографического оборудования не входят в подготовку к выполнению измерений.

* 1. **Установка и кондиционирование хроматографических колонок**
     1. Установку или замену хроматографической колонки в хроматографе проводит пользователь или сервисный инженер в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа. Хроматографические колонки могут устанавливаться в хроматограф изготовителем.
     2. Кондиционирование и регенерацию хроматографических колонок проводят в хроматографе в соответствии с рекомендациями изготовителя и паспортами на колонки при запуске прибора в эксплуатацию. Кондиционирование колонки в процессе эксплуатации проводят:
* при превышении в процессе измерений более чем в три раза значения уровня шумов нулевой линии, указанного в методике поверки на хроматограф;
* при ухудшении характеристик разделения хроматографической колонки, при котором степень разделения двух соседних пиков становится менее установленного норматива приемлемого разрешения RAB, вычисляемого по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

где *τA* и *τB* – значения времени удерживания компонентов А и В, соответственно, с;

и – значения ширины пиков А и В у основания, с.



Разрешение двух соседних пиков должно быть не менее 0,8.

* 1. **Градуировка хроматографа**
     1. Градуировку хроматографа проводят по градуировочным растворам хлорорганических соединений в изооктане (либо используют раствор модели нефти, приготовленный по п. 10.1).
     2. Перед использованием растворителя необходимо убедиться в отсутствии в нем ХОС, путем хроматографирования в условиях по п. 8.3, или любым из методов по ГОСТ Р 52247.

За отсутствие ХОС принимают значение менее 1 мкг/г, млн-1, ppm.

* + 1. Приготовление градуировочных растворов тетрахлорметана (ТХМ).
       1. Приготовление исходного раствора тетрахлорметана в модели нефти.

В мерной колбе вместимостью 100 см3, содержащей около 10 см3 модели нефти, взвешивают навеску (100,0±0,1) мг ТХМ с точностью до 0,1 мг. Доводят объем раствора моделью нефти до метки и тщательно перемешивают.

Точную массовую концентрацию ТХМ в исходном растворе   
*С0*, мкг/см3, рассчитывают по формуле

, (2)

где:

*m* – масса навески ТХМ, мг;

*р* – содержание основного вещества в реактиве, в долях единицы;

*103* – коэффициент пересчета массы из мг в мкг;

*Vисх* – вместимость мерной колбы, *Vисх* = 100 см3.

Исходный раствор хранят в сосудах с притертыми пробками при температуре не выше 4 °C не более 1 месяца со дня приготовления.

* + - 1. Приготовление рабочего раствора тетрахлорметана в модели нефти.

Рабочий раствор тетрахлорметана в модели нефти готовят из исходного раствора ТХМ. Объем исходного раствора ТХМ *Vc*, см3, необходимый для приготовления рабочего раствора с массовой концентрацией 10 мкг/см3, рассчитывают по формуле

, (3)

где:

*С1* – заданная массовая концентрация ТХМ в рабочем растворе,   
*С*1= 10 мкг/см3;

*Vраб* – вместимость мерной колбы, *Vраб* =100 см3;

*С*0 – массовая концентрация ТХМ в исходном растворе, мкг/см3.

Раствор используют в течение недели с момента приготовления.

* + - 1. Градуировочные растворы готовят разбавлением рабочего раствора ТХМ, приготовленного по 10.5.3.2.

В мерные колбы вместимостью 10 см3 вносят градуированными пипетками или дозаторами определенные объемы рабочего раствора в соответствии с таблицей 4 и доводят объемы растворов моделью нефти до метки.

**Таблица 4**

**Схема приготовления градуировочных растворов ТХМ**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **№ градуи-ровочного раствора** | **Объем рабочего раствора ТХМ, см3** | **Объем модели нефти, см3** | **Массовая концентрация ТХМ, мкг/см3** | **Масса компонента в аликвоте, введенная в хроматограф,**  **10-6 мг** |
| 1 | 0,2 | 9,8 | 0,2 | 0,2 |
| 2 | 0,5 | 9,5 | 0,5 | 0,5 |
| 3 | 1,0 | 9,0 | 1,0 | 1,0 |
| 4 | 1,5 | 8,5 | 1,5 | 1,5 |

* + 1. Приготовление градуировочных растворов трихлорметана
       1. Приготовление исходного раствора трихлорметана выполняют по аналогии с п. 9.5.3.1.
       2. Приготовление рабочего раствора трихлорметана выполняют по аналогии с п. 9.5.3.2.
       3. Градуировочные растворы готовят разбавлением рабочего раствора трихлорметана, приготовленного по 9.5.4.2.

В мерные колбы вместимостью 10 см3 вносят градуированными пипетками или дозаторами определенные объемы рабочего раствора трихлорметана в соответствии с таблицей 5 и доводят объемы растворов моделью нефти до метки.

**Таблица 5**

**Схема приготовления градуировочных растворов трихлорметана**

| **№ градуи-ровочного раствора** | **Объем рабочего раствора трихлорметана, см3** | **Объем модели нефти, см3** | **Массовая концентрация трихлорметана, мкг/см3** | **Масса компонента в аликвоте, введенная в хроматограф,**  **10-6 мг** |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 1,0 | 9,0 | 1,0 | 1,0 |
| 2 | 1,5 | 8,5 | 1,5 | 1,5 |
| 3 | 2,0 | 8,0 | 2,0 | 2,0 |
| 4 | 2,5 | 7,5 | 2,5 | 2,5 |

* + 1. Приготовление градуировочных растворов тетрахлорэтилена (ТХЭ)
       1. Приготовление исходного раствора ТХЭ выполняют по аналогии с п. 9.5.3.1.
       2. Приготовление рабочего раствора ТХЭ выполняют по аналогии с п. 9.5.3.2.
       3. Градуировочные растворы готовят по аналогии с п. 9.5.3.3.

**Таблица 6**

**Схема приготовления градуировочных растворов ТХЭ**

| **№ градуи-ровочного раствора** | **Объем рабочего раствора ТХЭ, см3** | **Объем модели нефти, см3** | **Массовая концентрация ТХЭ, мкг/см3** | **Масса компонента в аликвоте, введенная в хроматограф,**  **10-6 мг** |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 1,0 | 9,0 | 1,0 | 1,0 |
| 2 | 1,5 | 8,5 | 1,5 | 1,5 |
| 3 | 2,0 | 8,0 | 2,0 | 2,0 |
| 4 | 2,5 | 7,5 | 2,5 | 2,5 |

* + 1. Приготовление градуировочных растворов бензилхлорида
       1. Приготовление исходного раствора бензилхлорида выполняют по аналогии с п. 9.5.3.1.
       2. Приготовление рабочего раствора бензилхлорида в модели нефти.

Рабочий раствор бензилхлорида в модели нефти готовят из исходного раствора бензилхлорида. Объем исходного раствора бензилхлорида *Vc*, см3, необходимый для приготовления рабочего раствора с массовой концентрацией 100 мкг/см3, рассчитывают по формуле (3), где *С1* – заданная массовая концентрация бензилхлорида в рабочем растворе, *С1*= 100 мкг/см3; *Vраб* – вместимость мерной колбы, *Vраб* =100 см3; *С0* – массовая концентрация бензилхлорида в исходном растворе, мкг/см3.

Раствор используют в течение недели с момента приготовления.

* + - 1. Градуировочные растворы готовят разбавлением рабочего раствора, приготовленного по 9.5.6.2. В мерные колбы вместимостью 10 см3 вносят градуированными пипетками или дозаторами определенные объемы исходного раствора в соответствии с таблицей 7 и доводят объемы растворов растворителем до метки.

**Таблица 7**

**Схема приготовления градуировочных растворов бензилхлорида**

| **№ градуи-ровочного раствора** | **Объем рабочего раствора бензилхлорида, см3** | **Объем модели нефти, см3** | **Массовая концентрация бензилхлорида, мкг/см3** | **Масса компонента в аликвоте, введенная в хроматограф,**  **10-6 мг** |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 0,1 | 9,9 | 1,0 | 1,0 |
| 2 | 0,5 | 9,5 | 5,0 | 5,0 |
| 3 | 1,0 | 9,0 | 10,0 | 10,0 |
| 4 | 2,0 | 8,0 | 20,0 | 20,0 |

* + - 1. Градуировочные растворы готовят в день проведения градуировки, хранят в сосудах с притертыми пробками при температуре не выше 4 °C не более 1 суток со дня приготовления.
    1. Возможно приготовление градуировочных растворов по трем ХОС (ТХМ, трихлорметан и ТХЭ) вместе. Рекомендуется приготавливать раствор с бензилхлоридом отдельно, так как чувствительность ДЭЗ к данному компоненту сильно отличается от чувствительности к ТХМ, трихлорметану и ТХЭ.
       1. Приготовление исходного раствора трех ХОС (ТХМ, трихлорметана и ТХЭ) в модели нефти

В мерной колбе вместимостью 100 см3, содержащей около 10 см3 модели нефти, взвешивают навески ТХМ, трихлорметан и ТХЭ по (100,0±0,1) мг каждого, с точностью до 0,1 мг. Доводят объем раствора моделью нефти до метки и тщательно перемешивают.

Точную массовую концентрацию каждого ХОС (ТХМ, трихлорметана и ТХЭ) в исходном растворе *Сисх*, мкг/см3, рассчитывают по формуле (2), где *С0*= *Сисх*, *m* – масса навески конкретного ХОС, мг, *р* – содержание основного вещества конкретного ХОС в реактиве, в долях единицы.

Исходный раствор хранят в сосудах с притертыми пробками при температуре не выше 4 °C не более 1 месяца со дня приготовления.

* + - 1. Приготовление рабочего раствора трех ХОС (ТХМ, трихлорметана и ТХЭ) в модели нефти

Рабочий раствор трех ХОС (ТХМ, трихлорметана и ТХЭ) в модели нефти готовят из исходного раствора трех ХОС (ТХМ, трихлорметана и ТХЭ). Концентрацию каждого ХОС в рабочем растворе рассчитывают по формуле

 (4)

где:

*Сисх* – массовая концентрация ХОС в исходном растворе, мкг/см3;

*Vисх* – Объем исходного раствора, см3,*Vисх* =10 см3;

*Vраб* – вместимость мерной колбы,*Vраб* =100 см3;

Раствор хранят в сосудах с притертыми пробками при температуре не выше 4 °C не более 1 недели со дня приготовления.

* + - 1. Градуировочные растворы готовят разбавлением рабочего раствора, приготовленного по 10.5.7.2, учитывая чувствительность детектора для каждого ХОС:

- ТХМ от 0,2 до 1 мкг/см3;

- Трихлорметан, ТХЭ - от 1 до 2,5 мкг/см3.

В таблице 8 приведены массовые концентрации ХОС в градуировочных растворах, мкг/см3, необходимые для построения градуировочной зависимости.

**Таблица 8**

Массовые концентрации ХОС в градуировочных растворах, необходимые для построения градуировочной зависимости

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **№ градуировочного раствора** | **Массовая концентрация ХОС, мкг/см3** | | |
| 1 | ТХМ | трихлорметана | ТХЭ |
| 2 | 0,2 | - | - |
| 3 | 0,5 | - | - |
| 4 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| 5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| 6 | - | 2,0 | 2,0 |
| 7 | - | 2,5 | 2,5 |

В мерные колбы вместимостью 10 см3 вносят градуированными пипетками или дозаторами определенные объемы рабочего раствора *Vраб*, который рассчитывают по формуле

 (5)

где:

*Сград* – заданная массовая концентрация ХОС в градуировочном растворе по таблице 8, мкг/см3;

*V гра д*– заданный объем градуировочного раствора, см3, *Vград* =10 см3;

*Сраб* – массовая концентрация ХОС в рабочем растворе.

Раствор используют в течение суток.

* + 1. Анализ градуировочных растворов
       1. В устройство ввода пробы в колонку хроматографа вводят микрошприцем по 1 мкл градуировочных растворов в порядке возрастания концентраций.
       2. Каждую градуировочную смесь не менее пяти раз подают в хроматографическую колонку и на полученных хроматограммах определяют значения высот и площадей пиков. Рассчитывают средние арифметические значения площади и высоты пика и относительное среднее квадратическое отклонение, значение которого не должно превышать 0,5 %. Превышение этого показателя указывает на нарушение процедуры хроматографического анализа.
    2. Обработка результатов анализа градуировочных растворов.
       1. Градуировочный график строят в координатах: по оси абсцисс откладывают концентрацию ХОС (*Сгр*, мкг/см3) в аликвотной части, введенной в колонку, по оси ординат - площадь (высоту) пика (*S* или *h*).
       2. Полученные результаты обрабатывают методом наименьших квадратов. Получают уравнение прямой

*S(h) = К∙Сгр+b,* (6)

где:

*K* и *b* − коэффициенты уравнения прямой.

* + - 1. Стабильность градуировочного графика проверяют, анализируя три градуировочных раствора. Если все три результата анализа градуировочных растворов (Хгр) удовлетворяют условию

*|Хгр‑Сгр| ≤ 0,01∙δгр∙Сгр,* (7)

где:

*Хгр* −результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в градуировочном растворе, мкг/см3;

*Сгр* − аттестованное значение массовой концентрации определяемого компонента в градуировочном растворе, мкг/см3;

*δгр* − относительная погрешность градуировочной характеристики, % (*δгр = 10 %* - для ТХМ, трихлорметана и ТХЭ; *δгр = 5%* - для бензилхлорида), то градуировочный график является стабильным.

Если хотя бы один из результатов анализа градуировочных растворов не удовлетворяет этому условию, то градуировочный график строят заново, используя свежеприготовленные градуировочные растворы.

* + - 1. Стабильность градуировочного графика проверяют не реже одного раза в месяц, а также при смене реактивов, замене (ремонте) средств измерений.
  1. **Определение плотности пробы**

Плотность анализируемой пробы определяют по ГОСТ 18995.1 или применяют плотномер (автоматический плотномер), используя образец указанного объема или рекомендуемого изготовителем плотномера. В случае применения плотномера плотность измеряют при температуре 20 °C.

1. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
   1. Подготовка пробы

Стеклянную колонну длиной не менее 25 см c диаметром 0,7-1,0 см, заполняют подготовленным по п. 10.2 сорбентом, таким образом, чтобы высота слоя сорбента в колонке составляла 10 см. Далее в колонку для смачивания поверхности силикагеля подают 2 см3 элюента (модели нефти), затем 5 см3 пробы РСК с измеренным значением плотности.

После прохождения РСК через слой сорбента в колонку подают 25 см3 элюента (модели нефти), при этом элюент подается в три приема: 5, 10 и 10 см3, дожидаясь прохождения каждой порции элюента через слой сорбента. На выходе из колонки собирают элюат.

Затем элюат переносят в делительную воронку, промывают равным объемом раствора КОН 1 моль/дм3 и три раза равными объемами деионизированной воды. Для установления полного удаления неорганических хлористых солей проводят проверку раствором азотнокислого серебра концентрации 0,1 моль/дм3 путем добавления к третьей порции воды, используемой для промывки элюата, нескольких капель 0,1 М раствора азотнокислого серебра. Появление белого осадка свидетельствует о наличии хлора. В этом случае необходимо повторить промывку элюата водой.

Отмытый элюат, после отстаивания и слива водного слоя, отфильтровывают через стеклянную воронку с бумажным фильтром, собирая фильтрат в коническую колбу с притертой пробкой, и замеряют объем *Vэл*. Далее определяют массовую концентрацию хлорорганических соединений методом газовой хроматографии.

* 1. Каждую пробу анализируют два раза в условиях по п. 7.3, регистрируя показания значений площади (высоты) пиков.

Если параметры сигнала (площадь и высота) на хроматограмме выходят за пределы верхнего значения градуировочной характеристики, то уменьшают количество пробы, вводимой в испаритель газового хроматографа. Если этого недостаточно, то пробу разбавляют моделью нефти до тех пор, пока ее концентрация не окажется примерно в середине градуировочного графика. И наоборот, если в результате анализа полученные параметры пика попадают на нижний участок градуировочного графика, то количество пробы, вводимой в испаритель газового хроматографа, увеличивают, используя шприц вместимостью 10 мкл.

Примечание - В случае необходимости определения суммарной массовой доли хлорорганических соединений (массовой доли органических хлоридов), включая и другие хлорорганические соединения, помимо тех, которые предусмотрены данной методикой, элюат, полученный по п. 10.1, перегоняют для получения фракции, выкипающей до 204 °С (400 °F). При необходимости элюат, полученный по п. 11.1, доводят моделью нефти до требуемого объема, фиксируют кратность разбавления. Метод разгонки адаптирован из методики дистилляции нефтепродуктов по АСТМ Д86 [8] или по ГОСТ Р 57036, или по [ГОСТ 2177](https://docs.cntd.ru/document/1200005690#7D20K3). Полученную фракцию нафты переносят из приемного цилиндра в делительную воронку и промывают равным объемом раствора КОН 1 моль/дм3. После этого нафту промывают три раза равными объемами деионизированной воды. Объем, взятый на одну промывку, равен объему полученной фракции нафты. Для установления полного удаления неорганических хлористых солей проводят проверку раствором азотнокислого серебра концентрации 0,1 моль/дм3 (отсутствие помутнения раствора). После завершения промывок фракцию нафты фильтруют, чтобы удалить оставшуюся воду, собирают в чистый стеклянный сосуд с притертой пробкой и определяют массовую долю хлорорганических соединений (массовую долю органических хлоридов) с помощью бифенила натрия и потенциометрического титрования (метод А) или с помощью сжигания и микрокулонометрического титрования (метод Б), или рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектрометрией (метод В) по ГОСТ Р 52247.

* 1. Идентификацию компонентов пробы осуществляют по времени удерживания. Типовая хроматограмма приведена на Рисунке 1.



Рис. 1 Типовая хроматограмма пробы

* 1. После завершения регистрации хроматограммы с помощью системы обработки данных осуществляют расчет значений массовой концентрации ХОС.

1. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ
   1. Обработку результатов измерений проводят с помощью программного обеспечения хроматографа. Количественный расчет проводят по методу абсолютной градуировки.
   2. По определенным значениям площади (высоты) пика и градуировочному графику находят концентрацию ХОС в аликвотной части пробы, введенной в хроматограф *Спр*, мкг/см3.
   3. Если исходную пробу разбавляют или уменьшают объем вводимой пробы в испаритель газового хроматографа, то концентрацию каждого ХОС находят по формуле

*СХОС = Спр∙n*, (8)

где:

*СХОС* −значение концентрации ХОС в пробе, мкг/см3;

*Спр* − концентрация ХОС в аликвотной части пробы, найденная по градуировочному графику, мкг/см3;

*n* −кратность разбавления пробы или уменьшения объема вводимой пробы.

* 1. Если количество пробы, вводимой в испаритель газового хроматографа, увеличивают, то концентрацию ХОС рассчитывают по формуле

*СХОС = Спр/n,* (9)

где:

*СХОС* −значение концентрации ХОС в пробе, мкг/см3;

*Спр* − концентрация ХОС в аликвотной части пробы, найденная по градуировочному графику, мкг/см3;

*n* − кратность увеличения объема вводимой пробы.

Если при хроматографировании модели нефти, взятой на экстракцию, обнаружено присутствие в ней ХОС, то значение их массовой концентрации вычитают из значения массовой концентрации ХОС в пробе.

* 1. Массовую долю каждого ХОС в анализируемой пробе *Xi*, мкг/г определяют по формуле

, (10)

где: *Vэл* − объем полученного элюата, см3,

*СХОС* −значение концентрации ХОС в пробе, найденное по формуле (8) или (9), мкг/см3;

103 – коэффициент пересчета плотности из кг/м3 в г/см3;

*VРСК* − объем пробы РСК, взятой на анализ, см3;

*dРСК* − плотность анализируемой пробы, кг/м3.

* 1. Проводят проверку приемлемости результатов двух параллельных измерений массовой доли ХОС.

Вычисляют среднее арифметическое значение результатов двух параллельных измерений массовой доли ХОС по формуле

, (11)

где:

 − *i*-й результат измерений массовой доли ХОС, мкг/г;

*m* − число измерений для которых выполняется условие

, (12)

где:

*r* −относительное значение предела повторяемости для результатов параллельных определений, % (таблица 9).

**Таблица 9**

**Значения предела повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости при вероятности Р=0,95**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Определяемый компонент** | **Диапазон измерений массовой доли**  **определяемого**  **компонента,**  **мкг/г (млн-1, ppm)** | **Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения результатов параллельных измерений, полученных в условиях повторяемости), r, %** | **Предел внутрилабораторной прецизионности (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов анализа измерений, полученных в условиях внутри лабораторной прецизионности), Rл, %** | **Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости), Rо, %** |
| Бензилхлорид | От 0,625 до 6,25 включ.  Св. 6,25 до 125,0 включ. | 37  31 | 49  38 | 58  42 |
| Тетрахлорметан | От 0,125 до 1,25 включ.  Св. 1,25 до 100,0 включ. | 34  31 | 48  39 | 58  42 |
| Трихлорметан | От 0,625 до 6,25 включ.  Св. 6,25 до 100,0 включ. | 29  24 | 32  26 | 33  28 |
| Тетрахлорэтилен | От 0,625 до 6,25 включ.  Св. 6,25 до 100,0 включ. | 34  32 | 39  33 | 42  33 |

* 1. При несоответствии полученных результатов измерений массовой доли ХОС требованию приемлемости проводят дополнительные определения (не более трех). Проверяют приемлемость результатов двух параллельных измерений, удовлетворяющих условию по п. 11.6.
  2. Если в серии из пяти измерений удовлетворительные результаты не получены, то необходимо выявить и устранить причины появления неприемлемых результатов и повторить определения до получения приемлемых согласно п. 11.6.
  3. Общее содержание ХОС в пробе определяется как сумма концентраций индивидуальных ХОС.
  4. Расхождение между результатами измерений ХОС, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерения, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости (при вероятности Р=0,95) приведены в таблице 9.
  5. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

1. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ
   1. Результаты измерений массовой доли хлорорганических соединений в химических реагентах оформляют протоколом, форма которого принята в организации (в лаборатории).
   2. Результаты измерений массовых долей ХОС, мкг/г, округляют до второго десятичного знака и оформляют записью в документах, предусматривающих их использование, по указанной ниже форме

*±Δ, (Р = 0,95),* (13)

где:

− результат измерений массовой доли ХОС, мкг/г;

*Δ* − абсолютная погрешность измерений массовой доли ХОС, мкг/г, которую вычисляют по формуле

 (14)

где:

*δ* − относительная погрешность измерений массовой доли ХОС (таблица 2), %.

* 1. Допустимо результат измерений представлять в виде

*±Δл*, мкг/г, (*Р*=0,95), (15)

при условии *Δл*<*Δ*, где *Δл -* значение показателя точности измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений), установленное при реализации настоящей методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

*Примечания:*

*1. При необходимости (в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6,   
раздел 5.2) для результата измерений  указывается количество параллельных определений и способ установления результата измерений.*

*2. Числовые значения результата измерений оканчиваются цифрой того же разряда, что и значение показателя точности методики измерений (абсолютной погрешности измерений массовой концентрации определяемого компонента).*

* 1. Если полученное значение массовой доли хлорорганических соединений в образце химического реагента находится ниже (выше) нижнего (верхнего) предела диапазона измерений согласно таблицы 2, то результат измерений записывают в виде «менее» («более») или знака «<» («>») и указывают нижнюю (верхнюю) границу диапазона измерений массовой доли хлорорганического соединения в образце химического реагента.

1. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ
   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, систематической погрешности в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6).
  1. Оперативный контроль процедуры измерений на основе контроля внутрилабораторной прецизионности и погрешности

Контроль внутрилабораторной прецизионности осуществляют путем сравнения результатов измерений массовой доли определяемого компонента в пробе, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела внутрилабораторной прецизионности *Rл*, %

||≤0,01∙*Rл∙*, (16)

где: , − результаты измерений массовой доли определяемого компонента, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, мкг/г;

 – среднее арифметическое значение результатов измерений массовой доли определяемого компонента, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности, мкг/г;

*Rл* – относительное значение предела внутрилабораторной прецизионности, % (Таблица 9).

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

При невыполнении условия (16) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (16) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

* 1. Контроль погрешности с использованием метода добавок

Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры *Кк* с нормативом контроля *К*.

Результат контрольной процедуры *Кк* рассчитывают по формуле:

*Кк*=, (17)

где:

 – результат контрольного измерения массовой доли определяемого компонента в рабочей пробе с известной добавкой, мкг/г;

 – результат контрольного измерения массовой доли определяемого компонента в рабочей пробе, мкг/г;

 – величина добавки, мкг/г.

Норматив контроля рассчитывают по формуле

, (18)

где:

 − значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой доли определяемого компонента в рабочей пробе с добавкой и в рабочей пробе, соответственно, мкг/г

 (19)

 (20)

где:

,− значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой доли определяемого компонента в рабочей пробе с добавкой и в рабочей пробе, соответственно, %.

* 1. Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, при выполнении условия

. (21)

При невыполнении условия (21) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении этого условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют.

* 1. Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют во внутренних нормативных документах лаборатории.