

СТАНДАРТИЗАЦІЯ ТА СЕРТИФІКАЦІЯ

УДК 006.91:543.37.6:615.327

МЕТРОЛОГІЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ВИМІРЮВАННЯ ВМІСТУ ЗАГАЛЬНОГО ОРГАНІЧНОГО ВУГЛЕЦЮ У МІНЕРАЛЬНИХ ВОДАХ

© Кисилевська Альона¹, Коєва Христина¹, Тонкус Олексій², 2016

¹ Державна установа “Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та курортології”
Міністерства охорони здоров’я України, пров. Лермонтовський, 6, 65014, Одеса, Україна

² Одеський національний політехнічний університет, просп. Шевченка, 1, 65000, Одеса, Україна

Розкрито сутність метрологічного забезпечення визначення органічного вуглецю в мінеральних водах. Проведено аналітичний огляд відомих методів та засобів метрологічного забезпечення визначення загального органічного вуглецю в мінеральних водах. Детально розглянуто конструкцію, технічні вимоги та принцип роботи аналізатора загального органічного вуглецю ТОС-V фірми “Shimadzu”. Виконано розрахунки щодо визначення міжкалібрувальних інтервалів приладу. Окреслено основні переваги методу інфрачервоної спектрометрії. Наведено дані щодо валідації методики, розраховано основні метрологічні характеристики.

Побудовано контрольну карту Шухарта.

Ключові слова: метрологічне забезпечення, загальний органічний вуглець, мінеральні води.

Раскрыта сущность метрологического обеспечения определения органического углерода в минеральных водах.

Проведен аналитический обзор известных методов и средств метрологического обеспечения определения общего органического углерода в минеральных водах. Детально рассмотрены конструкция, технические требования и принцип работы анализатора общего органического углерода ТОС-V фирмы “Shimadzu”.

Выполнены расчеты по определению межкалибровочных интервалов прибора. Определены основные преимущества метода инфракрасной спектрометрии. Приведены данные по валидации методики, рассчитаны основные метрологические характеристики. Построена контрольная карта Шухарта.

Ключевые слова: метрологическое обеспечение, общий органический углерод, минеральные воды.

The studying and standardization of the mineral waters requires mandatory content control of their chemical indexes.

Nearby with the dissolve salts there are always exist the organic substances. The mineral waters with high organic substances (C_{org} , total organic carbon no less than 5,0 mg/l) are used for treating the hepatobiliary system deceases, urinary tracts deceases, and genital and metabolism disturbances. The researches of safety and quality of the mineral waters relate to the area of the state`s metrological control and supervision. The pledge of adequate assessment of the organic substances content is proper metrological provision, the analysis of the reasons that caused an error, the comparison of reliability criteria and accuracy of the analysis methods. Among the number of the methods of measurement the organic substances content in the mineral waters most of which are durable and are not precise are distinguished the infrared spectrometry method. The methods provides the acid analyzer usage, whose working principle is based on high-temperature catalytic carbon compounds oxidation in the water sample till carbon oxide hereinafter its determination in usage as ultra-red rays detector or flame-ionization detector. There was considered in the article the principle of TOC-V analyzer construction action that belongs to “Shimadzu” company (Japanese). It was calculated calibration interval for this device. According to the calculations of the laboratory, that exploits it, this interval varies in one year.

It was also assessed the validation characteristics of the methods of the total carbon determination with the infrared spectrometry method for the mineral waters by means of the total organic carbon analyzer TOC –V “Shimadzu” company. It was presented in the article the data on the subject of the methods of measurement total organic carbon validation. The methods validation is necessary for persuasion until the beginning of its usage, that the results, that are got by

means of usage of this methods, satisfy the goals that have been established. Besides this, the validation enables to: cut down the quantity of mistakes during the methods usage, detect and correct the methods gaps on the nascent states, optimize and determine the operational characteristics, process and confirm the equation for determine the result, invite other test laboratories, that will be able to escalate the confidence in the methods. The laboratory has to make sure that the methods can be used in the proper way, to achieve the conformity the operational characteristics, that have been established and to get satisfactory results.

In the test laboratory that has been given at the validation of previously mentioned methods is conducted the evaluation of results precision. It was conducted ten similar measurements the index contest (standard sample 200 mg/l), it was also calculated the precision. The standard deflection is 0,56 mg/l, relative – 0, 28 %. The convergence – 1,57. As a control tool of stability the results, the Shuhard`s controlled cards were used. Therefore, the determination of organic carbon in the mineral waters is an integral part of their quality monitoring. There was disclosed in the article the sense of metrological provision for identifying the organic carbon in the mineral waters and it was evaluated the validation characteristics of the determinative methods of the total organic carbon by the infrared spectrometry method for the mineral waters by the means of TOC-V analyzer that belongs to “Shimadzu” company. The validate researches that have been conducted, showed that the methods is characterized as a rather selective, repeatable and precise and may be recommended for using in any test laboratory, which conducts the researches to determine the organic substances consent in the mineral waters.

Key words: *metrological support, total organic carbon, mineral waters.*

Актуальність дослідження. Вивчення та стандартизація мінеральних вод (МВ) потребують обов'язкового контролювання вмісту їх, хімічних показників. Поряд з розчиненими солями, в МВ завжди є органічні речовини (ОР).

Дослідження безпечності та якості МВ згідно з вимогами Закону [1] належить до сфери державного метрологічного контролю і нагляду. Проведення цих робіт залежить від єдності та достовірності вимірювань. Під час хімічного аналізу МВ запорукою адекватної оцінки їхньої якості є відповідне метрологічне забезпечення, аналіз причин виникнення помилок, порівняння отриманих критеріїв надійності та точності методів хімічного аналізу.

Мінеральні води з підвищеним вмістом ОР. Серед МВ, які застосовуються для питного лікування різних захворювань, особливе місце посідають МВ з підвищеним вмістом ОР (не менше за 5,0 mg/l за [2] та [3]). Медичними показаннями для таких вод є захворювання гепатобіліарної системи, сечовивідних шляхів, статеві порушення, порушення обміну речовин.

У підземних МВ містяться різноманітні розчинені ОР: гумінові та фульвокислоти, бітуми, вуглеводні, ліпіди тощо. Їх вивчення набуває значення у зв'язку з оцінюванням бальнеологічної ролі ОР у МВ; з визначенням їхньої допустимої концентрації як забруднювачів МВ; з оцінюванням ступеня їх участі у біохімічних і геохімічних процесах, в утворенні

органічних міграційних форм хімічних елементів, які впливають на формування якісного складу МВ [4].

Максимальний вміст ОР, представлених леткими сполуками (оцтова, мурашина, масляна, пропіонова та інші кислоти), відзначено в підземних водах нафтових і газових родовищ. Родовища МВ з підвищеним вмістом ОР розміщені у Львівській (Трускавецьке (“Нафтуся”), Східницьке, Шклівське, Верхньосиньовиднівське), Івано-Франківській (Мізунське), Чернівецькій (Вижицьке), Хмельницькій (Зайчиківське, Маківське, Волочиське, Збручанське), Тернопільській (Новозбручанське), Харківській (Березівське, Рай-Оленівське) областях [4]. Найвідоміші фасовані МВ з підвищеним вмістом ОР такі: “Збручанська”, “Збручанська 77”, “Сколівська”, “Горянка”, “Діана”, “Кришталева криниця”, “Марлен”, “Гута”, “Новозбручанська”, “Рай-Оленівська”, “Ріна”, “Таврійська”, “Товтри”, “Шклівська” та ін.

За хімічним складом ці МВ – холодні слабко-мінералізовані прісні (до 1 г/дм³) гідрокарбонатні, сульфатно-гідрокарбонатні, кальцієві, магнево-кальцієві, натрієво-кальцієві. Вміст ОР у перерахунку на органічний вуглець становить 5–30 мг/дм³, інколи (Східниця) більше (до 50 мг/дм³).

Метрологічне забезпечення єдності фізико-хімічних вимірювань (ФХВ). Під час проведення ФХВ правильність результатів значною мірою залежить від єдності та достовірності вимірювань.

Використання нових методів аналізу, приладів, оснащених програмним забезпеченням, ще не гарантує ні відтворюваності, ні правильності результатів вимірювання складу речовин. Отже, аналіз складу речовин потребує вивчення природи виникнення та аналізу похибок, що його супроводжують [5–7].

Підвищення вимог до метрологічних характеристик ФХВ пояснюється не стільки особливостями методів та приладів, скільки специфікою об'єктів оцінювання. За [6] особливостями метрологічної процедури ФХВ є:

- процедура його ідентифікації складових через часту наявність різномірних компонентів у зразку;

- той факт, що усі хімічні та фізико-хімічні вимірювання є непрямими, бо здійснюється вимірювання не кількості частин, а величин, пропорційних до кількості;

- спостерігається взаємний вплив складових багатокомпонентних сумішей, накладання аналітичних сигналів складників, тобто є проблема створення єдиного стандартного зразка, а неоднорідність проби є джерелом похибок;

- виникнення похибки під час реєстрування аналітичних сигналів.

Кожен вид ФХВ має певні метрологічні особливості. Запорукою адекватної оцінки складу речовин є відповідне метрологічне забезпечення, аналіз причин виникнення похибок, порівняння отриманих критеріїв надійності та точності хімічних вимірювань тощо [7].

Методи визначення загального органічного вуглецю (ЗОВ) у МВ. Для визначення загальної концентрації ОР сьогодні використовують декілька показників, які побічно характеризують їхній вміст. Використовується параметр “окиснюваність”, який характеризує вміст у воді й органічних і неорганічних речовин, що можуть окиснюватися за певних умов. Найпоширеніші методи визначення окиснюваності: біохімічне споживання кисню (БСК), перманганатна окиснюваність (ПО) і хімічне споживання кисню (ХСК) [8].

БСК-показник є умовною мірою забруднення вод ОР, які доволі легко піддаються біохімічній деградації. Повне окиснення всіх ОР триває довго (20 діб), тому частіше використовують величину БСК5 (5 діб). Хоча методики визначення БСК стандартизовані для природних і стічних вод [9–12], всі вони тривалі у виконанні й дуже умовно характеризують уміст ОР.

Метод визначення ПО оснований на окисненні речовин, наявних у пробі води, перманганатом калію у

сірчанокиислому середовищі під час кип'ятіння. Метод є умовною кількісною характеристикою вмісту ОР у пробі через окиснення також неорганічних сполук (заліза (II), сульфідів, нітритів, хлоридів) [13].

ХСК – теж хімічне окиснення з використанням окиснювача – біхромату калію [14]. Недоліки методу ті самі, що і у ПО.

Тепер вміст ОР визначають за показником ЗОВ (загальний органічний вуглець), або, в англійській літературі – ТОС (total organic carbon). В Україні сьогодні діє національний стандарт ДСТУ EN 1484:2003 [15].

Для вимірювання величини ЗОВ існує велика кількість аналітичних методик і приладів. Процедуру аналізу можна розділити на кілька етапів. Спочатку проба фільтрується і з неї видаляють нерозчинний органічний вуглець (переважно у вигляді карбонатів і гідрокарбонатів, які в разі підкислення проби виділяються у вигляді діоксиду вуглецю). Далі усі ОР слід окиснити до діоксиду вуглецю. Цей процес можна виконати декількома способами: хімічне окиснення (використовується сильний окиснювач – персульфат); ультрафіолетове окиснення; високотемпературне окиснення [8]. Завершальним етапом є реєстрація вуглекислоти – застосовується недисперсійний інфрачервоний детектор (NDIR).

Для визначення концентрації ЗОВ застосовується методика [16]. Стандарт передбачає використання аналізаторів вуглецю, принцип дії яких оснований на високотемпературному каталітичному окисненні сполук вуглецю у пробі води до оксиду вуглецю і визначенні його надалі з використанням або детектора інфрачервоного випромінювання, або полум'яно-іонізаційного детектора. Методи високотемпературного окиснення можуть застосовуватися ширше, ніж хімічні або УФ-обробка. Це пов'язано з тим, що вони простіші в реалізації, уможливають аналіз проб складного складу і, крім того, мають кращі відтворення. Метод термічного окиснення вирішує завдання окиснення як летких, так і нелетких органічних сполук, тоді як методи “мокрого” окиснення придатні лише для нелетких речовин.

Аналізатори ЗОВ. Конструкція та спосіб їх роботи. Використовують аналізатор вуглецю будь-якого типу, забезпечений високотемпературним детектором інфрачервоного випромінювання або полум'яно-іонізаційним. За кордоном також діють декілька стандартів, які передбачають, поряд з ультрафіо-

летовим, персульфатне окиснення з інфрачервоним детектуванням та високотемпературне з кулонометричним детектуванням [8, 9].

На рис. 1 наведено конструкцію типового ТОС-аналізатора, який використовує метод високотемпературного окиснення і обладнаний недисперсійним інфрачервоним детектором CO₂. Реактор для аналізу неорганічного вуглецю (8) являє собою пристрій (барботер), в якому газ-носії пропускають через шар рідини. У нього поміщається невелика кількість кислоти для окиснення проби. У барботер за допомогою шприца вводять пробу. У результаті взаємодії кислоти з карбонатами і гідрокарбонатами проби виділяється вуглекислий газ, за допомогою газу-носія він переноситься в ІК-детектор (12), на вході якого встановлені вологопоглиначі (9, 10).

Градування каналу вимірювання неорганічного вуглецю здійснюється за спеціально приготовленими розчинами карбонатів/гідрокарбонатів. Визначення вмісту неорганічного вуглецю в пробі відбувається на підставі градувального графіка. Процес вимірювання займає 4–5 хв. Для вимірювання вмісту ЗОВ використовують терморектор з каталізатором (6), розташований у нагрівальній печі (5). Проба води вводиться через ущільнення і потрапляє на нагрітий каталізатор (6), де відбувається її випаровування і

окиснення. Продукти окиснення переносяться потоком газоносія, висушуються у вологопоглиначі (7) і, проходячи реактор (8) і другий вологопоглинач (9–10), переносяться в область ІК-детектора (12), який реєструє сигнал поглинання вуглекислого газу.

Докладний огляд ТОС-аналізаторів подано в роботі [12]. ТОС-аналізатори виробляють: німецька компанія “Analytik Jena AG” – серію аналізаторів вуглецю і азоту multi N/C, німецька фірма “Elementar” – серії автоматичних аналізаторів LiquiTOC та Vario TOC Cube, російська фірма “Інформаналітика” – аналізатори торгової марки “ТОПА3”, швейцарська фірма Mettler Toledo – серію ТОС-аналізаторів “550 ТОС”, японська фірма “Shimadzu” (Японія) випускає ТОС-аналізатори серії ТОС-V та ТОС-L.

Аналізатори загального органічного вуглецю ТОС-V фірми “Shimadzu”, конструкція та принцип роботи. Ці аналізатори використовують метод термокаталітичного окиснення і дають змогу визначати ЗОВ у водних зразках різної чистоти, використовуючи каталізатор, що працює за невисоких температур (680–720 °С). За принципом детектування ці прилади поділяють на дві групи: які використовують детектор електропровідності та які забезпечені недисперсійним ІК-детектором.

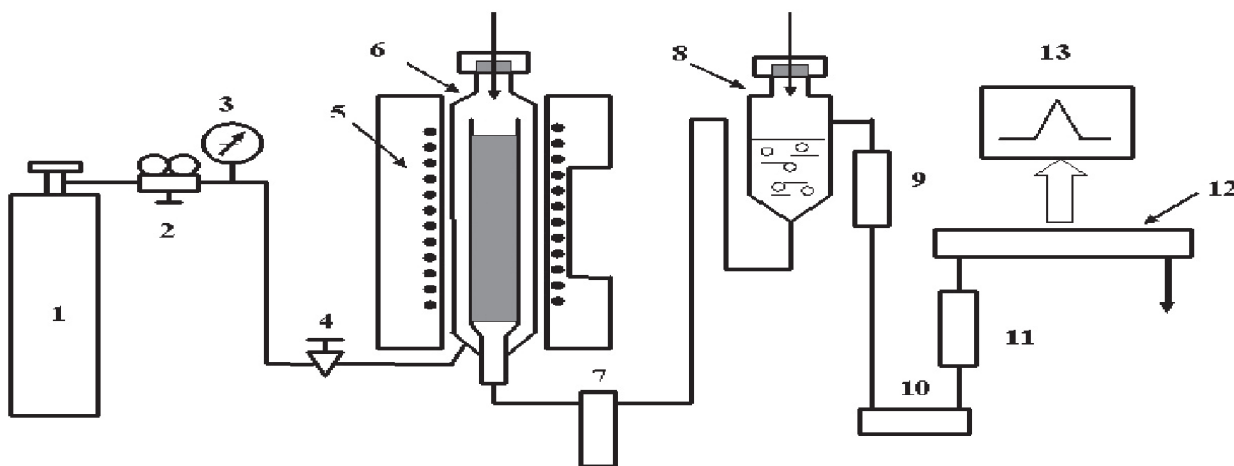


Рис. 1. Влаштування типового ТОС-аналізатора:

1 – балон зі стисненим повітрям; 2 – редуктор; 3 – манометр; 4 – вентиль; 5 – нагрівальна піч; 6 – терморектор з каталізатором; 7 – вологопоглинач; 8 – реактор-барботер; 9 – вологопоглинач I ступеня; 10 – вологопоглинач II ступеня; 11 – фільтр галогенів; 12 – ІК-детектор CO₂; 13 – висновок з інформації

Fig. 1. TOC-Analyzer Device Construction:

1 – a balloon with the compressed air; 2 – reductor; 3 – manometer; 4 – valve; 5 – heating machine; 6 – thermal reactor with the catalyzer; 7 – moisture absorber; 8 – bubbler reactor; 9 – the first degree moisture absorber; 10 – the second degree moisture absorber; 11 – halogens filter; 12 – IR-detector CO₂; 13 – information conclusion



Рис. 2. Аналізатор TOC-V (фірма “Shimadzu”, Японія)

Fig. 2. TOC-V Analyzer (“Shimadzu” company Japanese)

У прилада доволі широкий діапазон: від 4 *mkg/l* до 25000 *mkg/l*, що дає змогу здійснювати аналізування як ультрачистих, так і стічних вод. Комбінація високочутливого інфрачервоного детектора NDIR із системою спалювання великої кількості зразка дозволяє досягти точності близько 10 *mkg/l*.

У табл. 1 подано технічні характеристики аналізаторів TOC-V.

Мета дослідження. Оцінити валідаційні характеристики методики визначення загального органічного вуглецю методом інфрачервоної спектрометрії саме для мінеральних вод за допомогою аналізатора загального органічного вуглецю TOC-V фірми “Shimadzu”.

Виклад основного матеріалу. Нова редакція Закону [2] гармонізує визначення терміна “калібрування” з VIM [17]. Калібрування ЗВТ в Україні проводять відповідно до ДСТУ 3989-2000 [18] калібрувальні лабораторії, акредитовані згідно з ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 [19]. Згідно з [2] результатам вимірювання під час калібрування властива невизначеність вимірювання. Під час калібрування “TOC-V-CS” ДП “Одесастандартметрологія” розраховано розширену невизначеність, яка становить 0,67 *mg/l* (стандартний зразок концентрацією 200 *mg/l*).

Міжкалібрувальні інтервали мають бути розраховані. Згідно зі стандартом [20] здійснюють оцінку в часі, впродовж якого після калібрування похибка кожного ЗВТ залишається в допустимих межах. Для цього використовується ДСТУ 6044 [21]. Методику

розрахунку міжкалібрувальних інтервалів викладено у РМГ 74 [22].

1. Розраховують інтервали T_1 (віяловий) за формулою (1) та T_2 (лінійний) за формулою (2) як випадкові процеси симетричного розподілення дрейфу похибки/невизначеності відносно нуля

$$T_1 = t \frac{\ln \left[\frac{\Delta_3}{I_p S_0} \right]}{\ln \left[\frac{\Delta}{I_{p(t)} S_0} \right]} \quad (1)$$

$$T_2 = t \frac{\Delta_3 - I_p S_0}{\Delta - I_{p(t)} S_0} \quad (2)$$

де Δ – границя допустимої похибки ЗВТ, яку встановлює виробник в експлуатаційній документації або за результатами попередніх калібрувань; Δ_e – границя допустимої похибки ЗВТ, встановлена НД на метод; σ_0 – середнє квадратичне відхилення розподілу похибки градування ЗВТ під час його виготовлення; $\lambda p(t)$ – коефіцієнт нормального розподілу, який відповідає 90 % імовірності справного стану ЗВТ на момент калібрування (квантиль = 1,654); λp – коефіцієнт нормального розподілу, який відповідає 95 % імовірності безвідмовної роботи ЗВТ (квантиль = 2; t – напрацювання на відмову, років).

2. Напрацювання на відмову tp розраховують за формулою (3) з урахуванням фактичної тривалості роботи цього ЗВТ протягом року:

$$tp = k \cdot t_0, \quad (3)$$

Таблиця 1

Основні технічні характеристики аналізаторів ТОС-V

Модель	ТОС-V CSH	ТОС-V CSN	ТОС-V CPH	ТОС-V CPN
Метод вимірювання	Термокаталічне окиснення за 680 °C/NDIR детектор			
Спосіб роботи	автономний		під управлінням ПК	
Зразки	Водні (опціонально тверді / газоподібні)			
Діапазони вимірювання	ТС: 0-25000 IC: 0-30000	ТС: 0-25000 IC: 0-3000	ТС: 0-25000 IC: 0-30000	ТС: 0-25000 IC: 0-3000
Межа детектування	4 <i>mkg/l</i>	50 <i>mkg/l</i>	4 <i>mkg/l</i>	50 <i>mkg/l</i>
Точність	1,5 % макс.			
Час вимірювання (приблизно), <i>c</i>	ТС: 3 min IC: 3 min	ТС: 3 min IC: 4 min	ТС: 3 min IC: 3 min	ТС: 3 min IC: 4 min
Вприскування зразка	автоматично			
Об'єм зразка	10–2000 <i>mkg/l</i>	10–150 <i>mkg/l</i>	10–2000 <i>mkg/l</i>	10–150 <i>mkg/l</i>
Автоматичне розведення	розведення в 2–50 раз			
Споживання газу (40 год/тиждень)	1440 <i>L/місяць</i>	2210 <i>L/місяць</i>	1440 <i>L/місяць</i>	1440 <i>L/місяць</i>
Органи управління	вбудовані		через ПК	
Екран	вбудований ЖК		через ПК	
Принтер	вбудований		через ПК	
Температура середовища	5–35 °C			
Живлення	змінний струм 220~240 <i>B±10%</i> , 1200 <i>Bm</i>			
Розміри	приблизно 440x560x460 <i>мм</i>			
Вага	приблизно 40 <i>кг</i>			

де $k = 0,499...0,999$ – коефіцієнт, що враховує сукупність впливу основних експлуатаційних та інших факторів на тривалість безвідмовної роботи; t_0 – напрацювання на відмову за ідеальних умов експлуатації певного ЗВТ з урахуванням лише часу його фактичної роботи протягом року (4):

$$t_0 = -\frac{1}{\left(1 - \frac{8760 - t_e}{8760}\right)} \ln(P_T), \quad (4)$$

де $P_T = 0,85...0,99$ – допустима імовірність безвідмовної роботи (за експлуатаційною документацією або його встановлює користувач ЗВТ); t_e – час використання ЗВТ протягом року, год. Значення цього показника визначають як добуток середнього часу використання ЗВТ під час одного випробовування на їх кількість протягом року; 8760 – кількість годин у році.

3. Для розрахунків T_1 та T_2 за формулами (1)–(2) користувач вибирає прийнятне числове значення. Міжкалибрувальний інтервал встановлюють у роках чи місяцях [23].

У ВЛ ДУ “УкрНДІМРтаК МОЗ України” для визначення ЗОВ застосовують аналізатор SHIMADZU TOC-V-CS (№ 638-91062-03). Розрахуємо міжкалибрувальний інтервал (МКІ) згідно з ДСТУ ІЛАС-G 24/OIML D 10:2013 [21] для цього приладу.

Вихідні дані:

– середнє навантаження приладу на 1 місяць – 65 годин;

– календарна тривалість експлуатації – 2 роки;

– квантілі нормального розподілу:

$$\lambda_{0,95} = 2; \lambda_{0,9} = 1,645;$$

$$-\Delta = 3,0 \text{ мг/дм}^3;$$

$$-\Delta_e = 0,65\Delta;$$

$$-\sigma = 0,2\Delta;$$

$$\text{МКІ } (T_1) = 2 \cdot \frac{\ln\left(\frac{0,65 \cdot 3,0}{1,645 \cdot 0,2 \cdot 3,0}\right)}{\ln\left(\frac{3,0}{2 \cdot 0,2 \cdot 3,0}\right)} = 2,16 \text{ року}; \quad (5)$$

$$\text{МКІ } (T_2) = 2 \cdot \frac{(0,65 - 1,645 \cdot 0,2) \Delta}{(1 - 2 \cdot 0,2) \Delta} = 1,07 \text{ року}. \quad (6)$$

Приймаємо МКІ $T = \min\{T_1, T_2\} = 1,07 \approx 1$ рік.

Отже, отримали, що міжкалибрувальний інтервал для аналізатора ТОС-V-CS становить 1 рік.

Методика виконання вимірювань визначення ЗОВ у водах методом інфрачервоної спектроскопії. В методиці виконання вимірювання ЗОВ, зазначеній у [15], застосовується метод інфрачервоної спектроскопії (ІЧС), оснований на явищі поглинання групами атомів

випробуваного об'єкта електромагнітних випромінювань в інфрачервоному діапазоні. Поглинання пов'язано з порушенням молекулярних коливань квантами інфрачервоного світла [24]. Сутність методу, описаного в [24], полягає в каталітичному окисненні сполук вуглецю, що містяться в пробі води, за температури від 550 до 1000 °С в присутності кисню або кисневмісного газу до діоксиду вуглецю і визначенні надалі ЗОВ з використанням детектора інфрачервоного випромінювання. ІЧС має переваги над спектроскопією у видимій і ультрафіолетовій областях – дає змогу простежити зміну всіх основних типів зв'язків у молекулах речовин, під час аналізування не відбувається руйнування речовин, не потрібна будь-яка пробопідготовка, високий рівень автоматизації, безвідхідність, висока точність і достовірність результатів. У стандарті викладено принцип визначення, фактори, що впливають на визначення, реактиви і попереднє оброблення зразків води з вмістом ОР від 0,3 мг/дм³ до 1000 мг/дм³.

Відбираючи проби, треба враховувати те, щоб вони за складом відповідали досліджуваній воді, а також щоб їх не забруднювали ОР. Проби води відбирають у тару зі скла чи штучного матеріалу, повністю заповнюючи їх. Під час побудови градуовального графіка від 10 мг/л до 100 мг/л необхідно готувати з основного розчину кислого фталату калію не менше від п'яти градуовальних розчинів.

Концентрацію загального чи розчиненого органічного вуглецю, виражену в міліграмах на літр, можна також розрахувати за формулою (7):

$$\frac{l \cdot f \cdot V}{V_p}, \quad (7)$$

де l – значення показів приладу; f – розрахований градуовальний коефіцієнт, мг на L вуглецю; V – об'єм розведеної проби води, ml ; V_p – об'єм зразка, що буде розчинений у воді об'ємом V , ml .

Результати потрібно наводити у мг/л. Результат обчислення залежить від випадкової помилки (збіжності). У [19] наведено довідкову інформацію щодо збіжності та відтворюваності під час циклічних іспитів дослідження ЗОВ.

Валідація методики виконання вимірювання ЗОВ. Згідно з стандартом [19], за яким працює ВЛ інституту, та Настановою [25] валідація потрібна для проведення акредитації за цим стандартом та є умовою підтвердження компетентності. За Настановою [25]

валідація – це визначення аналітичних вимог і підтвердження того, що можливості методу, який розглядається, відповідають меті його використання. Стандарт [19] визначає загальні вимоги до методів випробування та оцінювання їхньої придатності. Валідація методики необхідна для того, аби ще до початку її використання впевнитися, що результати, які отримують із застосуванням зазначеної методики, відповідають поставленим цілям. Окрім цього, валідація дає змогу: знизити кількість помилок під час використання методики; виявити та усунути недоліки методики ще на ранніх стадіях; оптимізувати та виділити робочі параметри; опрацювати або підтвердити рівняння для визначення результату, залучати інші ВЛ, що посилює впевненість у методиці [25]. Лабораторія повинна пересвідчитися, що вона може застосовувати методику належно, досягати відповідності встановленим робочим параметрам та отримувати задовільні результати на зразках з відомими властивостями (стандартних зразках). Валідація сама по собі не покращує якість методики. Її результати або вказують на необхідність покращення, або підвищують ступінь гарантії якості.

У ВЛ інституту під час валідації методів та методик частіше виконують оцінку прецизійності результатів, зокрема, для визначення ЗОВ.

Проводять десять однакових вимірювань вмісту показника (стандартні зразки або проби). За спеціальними затвердженими формами розраховують прецизійність результатів.

Під час вимірювання вмісту ЗОВ у МВ отримали такі дані, використовуючи стандартний зразок 200 мг/л, у мг/л: 205,5; 205,1; 205,3; 206,3; 205,5; 205,4; 204,8; 204,2; 205,1; 204,7. Виконаємо розрахунки:

Середнє значення ($X_{av}=(1/n)*\Sigma(X_i-X_{av})$), мг/л: 205,2.

Стандартне відхилення ($s=[\{1/(n-1)\}*\Sigma(X_i-X_{av})^2]^{1/2}$, SD), мг/л: 0,56.

Відносне стандартне відхилення ($100*s/X_{av}$, RSD), %: 0,28.

Збіжність ($t=2.8*s$): 1,57.

Довірчий інтервал ($a=5\%$, $n=10$), концентрації, мг/л: 204,8...205,6.

Діапазон концентрацій, мг/л: 0,204,8...205,6.

Також при цьому будуються контрольні карти Шухарта (ККШ), які використовують для контролю стабільності результатів згідно з [26, 27]. На ККШ наносять у вигляді горизонтальних прямих різні "межі", а вихід результату за ці межі свідчить про нестабільність процесу вимірювань. $2S$ ("межа попе-

редження”) – свідчить про вихід процесу зі статистично контрольованого стану з довірчою ймовірністю $\sim(0,95-0,99)$; при цьому зупинка вимірювань не вимагається. 3σ “межа дій” – свідчить про вихід процесу зі статистично контрольованого стану з довірчою ймовірністю, яка перевищує $\sim 0,99$, та потребує зупинки досліджень і корекції процесу вимірювань (після коригувальних дій необхідно повторно дослідити проби).

Як видно з рис. 3, у ході вимірювання зафіксовано тривожну ознаку – з десяти точок одна лежить точно на межі контрольного (2σ), хоча сам процес залишається статистично контрольованим.

Висновки. Визначення органічного вуглецю у водах є невід’ємною частиною моніторингу їхньої якості. У роботі розкрито сутність метрологічного забезпечення визначення органічного вуглецю в мінеральних водах, оцінено валідаційні характеристики методики визначення загального органічного вуглецю методом інфрачервоної спектроскопії для мінеральних вод за допомогою аналізатора TOC-V фірми “Shimadzu”. Проведені валідаційні дослідження показали, що методика характеризується достатньо хорошою селективністю, збіжністю та точністю, і її можна рекомендувати використовувати у будь-якій випробувальній лабораторії, яка виконує дослідження вмісту органічних речовин у мінеральних водах.

Таблиця 2

Вихідні дані для побудови ККШ вмісту ЗОВ

№ з/п	mg/l	x	x+3y	x-3y	x+2y	x-2y
1	205,5	205,2	206,9	203,5	206,3	204,1
2	205,1	205,2	206,9	203,5	206,3	204,1
3	205,3	205,2	206,9	203,5	206,3	204,1
4	206,3	205,2	206,9	203,5	206,3	204,1
5	205,5	205,2	206,9	203,5	206,3	204,1
6	205,4	205,2	206,9	203,5	206,3	204,1
7	204,8	205,2	206,9	203,5	206,3	204,1
8	204,2	205,2	206,9	203,5	206,3	204,1
9	205,1	205,2	206,9	203,5	206,3	204,1
10	204,4	205,2	206,9	203,5	206,3	204,1

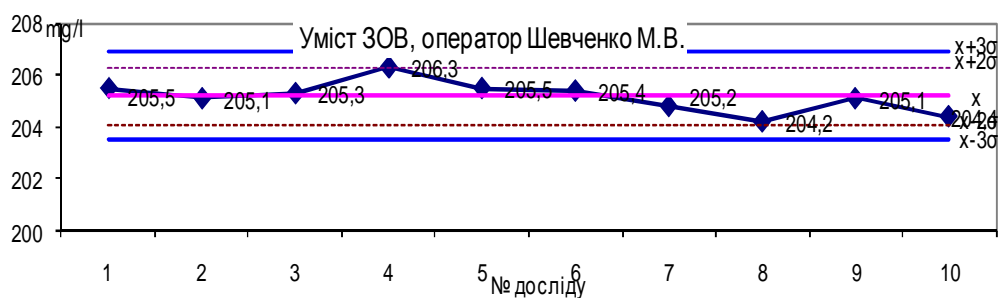


Рис. 3. Контрольна карта вмісту ЗОВ, стандартний зразок 200,0 mg/l

Fig. 3. The control map the GOS consent, standard sample 200 mg/l)

1. Закон України “Про метрологію та метрологічну діяльність” // Відомості Верховної Ради (ВВР). – 2014. – № 30. – С. 1008. 2. Води мінеральні фасовані. Технічні умови : ДСТУ 878-93 [Чинний від 1995-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 1994. – 88 с. – (Державний стандарт України). Води мінеральні фасовані. Технічні умови : ДСТУ 878-93 [Чинний від 1995-01-01] – К.: Держспоживстандарт України, 1994. – 88 с. – (Державний стандарт України). 3. Води

мінеральні лікувальні. Технічні умови: ГСТУ 42.10-02-96. [Чинний від 1996-06-24] – К.: Міністерство охорони здоров’я України, 1996. – 30 с. – (Галузевий стандарт України). 4. Колесник Е. О. Мінеральні води України / Е. О. Колесник, К. Д. Бабов – К.: Купріянова, 2005. – 560 с. 5. Микійчук М. Основні завдання та ознаки метрологічного забезпечення якості продукції / Микола Микійчук, Петро Столярчук, Тетяна Бубела. – 2013. 6. Бубела Т. З. Фізико-хімічні вимірювання. –

- Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2005. – 150 с. 7. Бубела Т. Метрологічні аспекти визначення складу речовин. / Т. Бубела, Т. Бойко, Є. Походило // *Вимірювальна техніка та метрологія : міжвідомчий наук.-техн. зб. / Національний університет “Львівська політехніка”*; відп. ред. Б. І. Стадник. – Л.: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2008. – Вип. 68 – С. 83–87. 8. Гоголашвили Э. Л. Органический углерод в водах. Методы анализа и приборы / Э. Л. Гоголашвили, М. И. Нуриев // *Энергетика Татарстана*. – 2010. – № 3. – С. 82–88. 9. Ягов В. Г. К вопросу об анализе общего органического углерода в пробах воды // *Вода: химия и экология*. – 2013. – № 12. – С. 117–122. 10. Якість води. Визначення біохімічного споживання кисню після n діб (БСК <індекс> n). Частина 1. Метод розведення та засівання з додаванням алітїосечовини (ISO 5815-1:2003, IDT): ДСТУ ISO 5815-1:2009 – [чинний від 2011-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2011. – 19 с. – (Національний стандарт України). 11. Якість води. Визначення біохімічного споживання кисню після n діб (БСК<індекс> n). Частина 2. Метод для нерозведених проб (ISO 5815-2:2003, IDT): ДСТУ ISO 5815-2:2009 – [чинний від 2011-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2011. – 19 с. – (Національний стандарт України). 12. Якість води. Оцінювання здатності органічних сполук до повного аеробного біорозкладання у водному середовищі. Визначення біохімічного споживання кисню в закритій посудині двостадійним випробуванням (ISO 10708:1997, IDT): ДСТУ ISO 10708:2013. – [чинний від 2014-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2013. – (Національний стандарт України). 13. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения перманганатной окисляемости: ГОСТ 23268.12. – [чинний від 1980-01-01 до 2018-01-01]. – К.: Держстандарт СРСР, 1978. – 19 с. – (Міждержавний стандарт України). 14. Якість води. Визначення хімічної потреби в кисні: ДСТУ ISO 6060:2003. – [чинний від 2004-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2003. – 16 с. – (Національний стандарт України). 15. Досліджування води. Настанови щодо визначення загального і розчиненого органічного вуглецю (EN 1484:1997, IDT): ДСТУ EN 1484:2003. – [чинний від 2004-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2003. – 10 с. – (Національний стандарт України). 16. International Standards Organization. Water Quality – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC). ISO 8245:1999. 17. International vocabulary of metrology: ISO GUIDE 99:2007 – Basic and general concepts and associated terms (VIM). 18. Метрологія. Калібрування засобів вимірювальної техніки. Основні положення, організація, порядок проведення та оформлення результатів: ДСТУ 3989-2000. – [Чинний від 2001-07-01]. – К.: Держстандарт України, 2000. – 8 с. – (Національні стандарти України). 19. Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій (ISO/IEC 17025:2005, IDT): ДСТУ ISO/IEC 17025:2006. – [чинний від 2007-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 27 с. – (Національний стандарт України). 20. Волков О.Ф. Розрахунок міжкалібрувальних інтервалів засобів вимірювальної техніки / О. Ф. Волков, Р. О. Волков, К. С. Колобов, О. С. Лесик // *Автомобіляри України*. – 2015. – № 5 (247). – С. 11–13. 21. Настанови щодо визначення міжкалібрувальних інтервалів засобів вимірювальної техніки (ILAC-G 24/OIML D 10:2007, IDT) ДСТУ ILAC-G 24/OIML D 10:2013 Метрологія. Настанови щодо визначення міжкалібрувальних інтервалів засобів вимірювальної техніки (ILAC-G 24/OIML D 10:2007, IDT): ДСТУ ILAC-G 24/OIML D 10:2013 Метрологія. – [Чинний від 2014-07-01]. – К.: Мінекономрозвитку України, 2014. – 7 с. – (Національні стандарти України). 22. Метрологія. Міжповірочний інтервал засобів вимірювальної техніки. Основні положення і вимоги до установлення: ДСТУ 6044:2008. – [Чинний від 2009-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2008. – 10 с. – (Національні стандарти України). 23. Методы определения межповерочных и межкалибровочных интервалов средств измерения: РМГ 74-2004. – [Действует в Украине с 2010-04-01]. – М.: Стандартинформ, 2005. – 20 с. – (Рекомендации по межгосударственной стандартизации). 24. Каргаполов А. Г. Возможности использование инфракрасной спектроскопии для исследования водной основы растворов и биологических жидкостей [Електронний ресурс] – http://irika.narod.ru/Articles/Refer_Book/possible_IR_spektr_Karg.htm. 25. Настанови Eurachem “Придатність аналітичних методів для конкретного застосування. Настанова для лабораторій з валідації методів та суміжних питань” / за ред. Б. Магнуссона та У. Ернемарка; пер. 2-го вид. 2014 р. – К.: ТОВ “Юрка Любченка”, 2016. – 92 с. 26. Статистичний контроль. Карти контрольні. Частина 1. Загальні настанови (ISO 7870-1:2007, IDT): ДСТУ ISO 7870-1:2010. – [Чинний від 2012-01-01] – К.: Держстандарт України, 2011. – 19 с. – (Національний стандарт України). 27. Статистичний контроль. Карти контрольні Шухарта (ISO 8258:1991, IDT): ДСТУ ISO 8258-2001. – [Чинний від 2003-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 38 с. – (Національні стандарти України).