

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ,
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ**

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Федеральный
центр анализа и оценки техноген-
ного воздействия на окружающую
среду»



Г. М. Цветков

2005 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КАПРОЛАКТАМА
В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ
ВОД ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Инд Ф 14.1:2:4.211-05

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

**МОСКВА
2005 г.**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия на окружающую среду» (ФГУ «ФЦАО»)

Зам. директора ФГУ «ФЦАО» –
главный метролог



С.А. Струков

Разработчик:

Аналитический центр контроля качества воды ЗАО «РОСА»

Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7

Телефон: (095) 439-52-13

Факс: (095) 435-13-00

*Код МВЦ в Федеральном
реестре ФР. 1.31.2001.00360*

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает газохроматографическую методику количественного химического анализа проб питьевых, природных и сточных вод для определения в них содержания капролактама в диапазоне концентраций от 0,1 до 5 мг/дм³. При концентрации капролактама в пробе более 2 мг/дм³ требуется разбавление элюата.

Продолжительность анализа 40 мин.

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Диапазон измеряемых концентраций, относительные показатели точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости $\sigma_R, \%$	Показатель правильности $P=0,95, \pm \delta_c, \%$	Показатель точности $(P=0,95), \pm \delta, \%$
от 0,1 до 1,0 включительно	12	17	10	35
св. 1,0 до 5,0 включительно	10	12	8	25

Значения показателя точности методики используют при:

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

2. ПРИНЦИП МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения концентраций капролактама выполняют методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора после предварительного концентрирования водной пробы на твердом сорбенте с последующим элюированием капролактама ацетоном.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

3.1. Средства измерений

3.1.1. Весы лабораторные по ГОСТ 24104.

3.1.2. Колбы мерные вместимостью 100 см³ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

3.1.3. Мензурки вместимостью 50 см³ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

3.1.4. Микрошприцы вместимостью 10, 50, 100 и 500 мм³, например, фирмы "Hamilton".

3.1.5. Пипетки градуированные вместимостью 1 см³ по ГОСТ 29227, класс точности 2.

3.1.6. Стандартный образец (МСО или ГСО) капролактама в виде раствора в воде с относительной погрешностью аттестованного значения не более 4 %.

3.1.7. Цилиндры мерные вместимостью 100 см³ по ГОСТ 1770.

3.1.8. Хроматограф газовый в комплекте:

- Детектор пламенно-ионизационный (ПИД) чувствительностью не менее $1 \cdot 10^{-8}$ г/с (по углероду), термостатируемый в диапазоне температур от 120 до 350 °С.

- Инжектор с делителем потока газа-носителя (или без делителя потока газа-носителя), термостабируемый в диапазоне температур от 20 до 250 °С.
- Термостат, позволяющий проводить программирование в диапазоне температур от 50° до 250°С со скоростью подъема температуры от 2 до 5 °С/мин.
- Колонки хроматографические капиллярные (см. п. 3.4.5)
- Электрометр с рабочим диапазоном от 0 до 10 А; максимальной чувствительностью 10^{-9} А, стабильностью показаний 0,02 % или лучше.

Допускается использовать хроматограф любой другой марки, позволяющий проводить хроматографический анализ в условиях, приведенных в п. 8.1, с необходимой чувствительностью.

Допускается использование других средств измерений с метрологическими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных.

3.2. Посуда лабораторная

3.2.1. Воронки для фильтрования В-25-50 ХС или В-75-110 ХС по ГОСТ 25336.

3.2.2. Флаконы, герметично закрывающиеся, с завинчивающимися крышками, вместимостью 1,5–2 см³ и 5 см³, снабженные прокладками с тефлоновым покрытием.

3.3. Вспомогательные устройства

3.3.1. Бидистиллятор стеклянный по ТУ 25-11.1592-81 или установка для получения деионизированной воды 2 степени чистоты по ИСО 3696.

3.3.2. Компьютер персональный, позволяющий работать с программным обеспечением (или интегратор).

3.3.3. Пенный расходомер.

3.3.4. Принтер любой, например, "LaserJet-5p" фирмы "Hewlett Packard".

3.3.5. Установка вакуумная для пробоподготовки методом твердофазной экстракции, состоящая из установки для пробоподготовки на 12 мест, например, фирмы «Alltech» (Франция) и вакуумного насоса, создающего разрежение не более 3,7 Па ($37 \cdot 10^{-3}$ торр), например, «ЕС-4М» фирмы «D.V.P. Vacuum Technology» (Италия).

3.3.6. Холодильник бытовой с холодильной камерой, обеспечивающий температуру 2–10 °С.

3.3.7. Шкаф сушильный типа СНОЛ ТУ 16-681.032.

3.4. Материалы

3.4.1. Бумага индикаторная универсальная, например, ПНД 50-975-84 («Лахема», Чехия).

3.4.2. Водород сжатый по ГОСТ 3022.

3.4.3. Воздух сжатый по ТУ 6 21.

3.4.4. Гелий сжатый по ТУ 51-940.

3.4.5. Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая с фазой Free Fatty Acid Phase (FFAP) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщиной слоя 1 мкм, например, DB-FFAP фирмы «Agilent Technologies» (США), или колонка хроматографическая капиллярная кварцевая с фазой (5 % фенил)-метилсиликона длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм и толщиной пленки 0,25 мкм, например, DB-5MS (или DB-5) фирмы «Agilent Technologies» (США), или аналогичная.

3.4.6. Патроны концентрирующие «Диапак С16» (Россия) с эффективностью сорбции и десорбции анализируемого вещества не менее 93%.

3.4.7. Фильтры бумажные плотные узкопористые, например, синяя лента по ТУ 6-09-1181.

3.4.8. Шприцы однократного применения вместимостью 2, 10, 20 см³.

Допускается использование других вспомогательных устройств, материалов и посуды с характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных.

3.5. Реактивы

3.5.1. Ацетон, ч.д.а. по ГОСТ 2603.

3.5.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деионизированная по ИСО 3696 (2 класс чистоты).

Допускается использование других реактивов при условии, что их квалификация не хуже, чем у вышеуказанных.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

4.2. При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию инженера или техника-химика, владеющих методом хроматографического анализа, знающих конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

К выполнению работ по пробоподготовке допускают лиц, имеющих квалификацию техника-химика или лаборанта-химика, обученных методике подготовки пробы для хроматографического анализа.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (20 – 28) °С,
- относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С,
- частота переменного тока (50±1) Гц,
- напряжение в сети (220±22) В

7. ОТБОР ПРОБ ВОДЫ

7.1. Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592 "Вода. Общие требования к отбору проб" и ГОСТ Р 51953 "Отбор проб. Питьевая вода" в стеклянные флаконы. Объем отбираемой пробы воды должен быть не менее 0,1 дм³.

7.2. Пробу можно хранить при температуре 2–10 °С не более 7 суток.

7.3. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- место, время и дата отбора;
- цель анализа;
- шифр пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка аппаратуры

Газовый хроматограф и компьютер (или интегратор) готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации. В качестве газ-носителя используют водород (или гелий). Ввод пробы в колонку осуществляют через термостатируемый инжектор с использованием прокладки из термостойкой резины.

Аппаратуру включают в соответствии с инструкцией по эксплуатации и выводят на режим при следующих рекомендуемых условиях:

Скорость газа-носителя	2–20 см ³ /мин
Скорость потока воздуха	200–400 см ³ /мин
Скорость потока водорода	20–30 см ³ /мин

Градуировочные растворы капролактама с концентрациями 0,1–0,25–0,5–1,0–2 мг/дм³ готовят разбавлением основного раствора. При использовании СО с концентрацией 1 мг/см³ в мерные колбы вместимостью 100 см³ с помощью микрошприца отбирают соответственно 0,01; 0,025; 0,05; 0,1 и 0,2 см³ основного раствора и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Срок хранения градуировочных растворов при температуре 2–10 °С не более 7 суток.

8.5. Установление градуировочной характеристики

Компьютер (или интегратор) устанавливают в режим измерения факторов отклика по методу абсолютной градуировки.

Градуировку хроматографа проводят в условиях выполнения измерений. Для этого по 20 см³ градуировочного раствора с помощью шприца однократного применения и вакуумной установки пропускают через откондиционированный (см. п. 8.3) патрон "Дианапак" со скоростью приблизительно 5 см³/мин. Остатки воды выдувают током воздуха, используя тот же шприц, и элюируют капролактама 2 см³ ацетона (используют шприц однократного применения вместимостью 2 см³). Элюат собирают во флакон вместимостью 1,5–2 см³ и герметично укупоривают. Процедуру концентрирования для каждого градуировочного раствора проводят дважды, используя два патрона.

Примечание: ацетоновый элюат можно хранить не более 3 месяцев при температуре 2–10 °С.

Ацетоновый элюат хроматографируют при условиях, указанных в п. 8.1, по одному разу для каждого из двух патронов, рассчитывая каждый раз относительные градуировочные коэффициенты – факторы отклика RF (отношение площади пика к количеству компонента в стандартном растворе), полученные результаты параллельных определений усредняют.

Процедуру градуировки проводят для каждого из 5 градуировочных растворов. При этом получают 5 значений факторов отклика RF. Эти значения усредняют и используют в качестве градуировочного коэффициента при программировании интегратора.

Градуировочные характеристики во всем диапазоне концентраций устанавливают не реже 1 раза в квартал, а также при использовании новой партии патронов и замене колонки.

Проверку стабильности работы хроматографа осуществляют перед анализом серии проб по результатам анализа одного из градуировочных растворов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если полученное значение концентрации градуировочного раствора отличается от аттестованного значения не более чем на 20 %. Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, выполняют повторное хроматографирование для этого раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность. Если градуировочная характеристика по-прежнему нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием этого же градуировочного раствора.

При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают заново градуировочную характеристику.

Пример типичной хроматограммы капролактама представлен в Приложении 2.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений концентраций капролактама выполняют следующие операции:

9.1. Подготовка аппаратуры

Хроматограф выводят на режим в соответствии с условиями, указанными в п. 8.1. Компьютер устанавливают в режим измерения концентраций для метода абсолютной градуировки с использованием определенных при градуировке градуировочных коэффициентов (интегратор устанавливают в режим измерения концентраций для метода абсолютной градуировки и вводят в него ранее определенные градуировочные коэффициенты).

9.2. Подготовка пробы и выполнение измерений

40–50 см³ анализируемой пробы воды фильтруют через бумажный фильтр в мензурку вместимостью 50 см³. Затем шприцем однократного применения отбирают 20 см³ отфильтрованной пробы и пропускают через откондиционированный патрон "Дианапак" с помощью вакуумной установки со скоростью приблизительно 5 см³/мин. Патрон отсоединяют, остатки воды выдувают током воздуха, используя тот же шприц. После этого через патрон элюируют 2 см³ ацетона с помощью шприца однократного применения вместимостью 2 см³, элюат собирают во флакон вместимостью 1,5–2 см³ и герметично укупоривают.

Полученные ацетоновые элюаты хроматографируют в тот же день. В случае невозможности немедленного проведения анализа элюаты хранят в герметично закрытой посуде в холодильнике при температуре 2–10 °С не более 3-х суток. Элюаты, хранившиеся в холодильнике, перед анализом необходимо выдержать при комнатной температуре в течение 20 минут.

В испаритель хроматографа вводят 1–5 мм³ полученного ацетонового элюата.

Капролактамы идентифицируют по времени удерживания в соответствии с градуировкой. В случае, когда концентрация определяемого соединения в пробе выше, чем верхний предел диапазона измерений, пробу следует разбавить и провести измерение концентрации разбавленной пробы. При вычислении результатов измерения необходимо учесть степень разбавления.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений концентраций капролактама выполняют с помощью интегратора в соответствии с градуировкой по величине факторов отклика или рассчитывают по формуле:

$$X = C_{ст} \frac{S_x}{S_{ст}} \text{ мг/дм}^3, \text{ где}$$

X – концентрация капролактама в пробе, мг/дм^3 ;

S_x – площадь пика капролактама в анализируемом элюате, $\text{мВ} \cdot \text{с}$;

$C_{ст}$ – концентрация капролактама в градуировочном растворе, мг/дм^3 ;

$S_{ст}$ – площадь пика капролактама в градуировочном растворе, $\text{мВ} \cdot \text{с}$.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. Результаты количественного анализа в протоколе представляются в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, P = 0,95$$

где $\Delta = \delta * 0,01 * X$,

δ – значение характеристики погрешности (показателя точности) (табл. 1).

11.2. Результаты измерений при занесении в протокол анализа округляют с точностью до:

при концентрации от 0,1 мг/дм^3 до 1,0 мг/дм^3	- 0,01 мг/дм^3
при концентрации свыше 1,0 мг/дм^3	- 0,1 мг/дм^3

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2, ГОСТ Р ИСО 5725-6. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в таблице 2.

12.2. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в таблице 2.

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм ³	Предел повторяемости r, %	Предел воспроизводимости, R, %
от 0,1 до 1,0 вкл.	34	48
св. 1,0 до 5,0 вкл.	28	34

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

- контроль стабильности результатов измерений путем контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, промежуточной прецизионности и погрешности;
- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений путем оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур (с использованием метода добавок, с использованием образцов для контроля и т.п.), а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

13.2. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля:

Анализируют образец для контроля, приготовленный с использованием ГСО или вещества гарантированной чистоты. Результат контрольной процедуры K_K рассчитывают по формуле:

$$K_K = X - C,$$

где X—результат анализа;

C—аттестованное значение капролактама в образце для контроля.

Для оценки качества процедуры выполнения анализа рассчитывают норматив контроля K по формуле:

$$K = \Delta_n,$$

где $\pm \Delta_n$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК.

Примечание: На первом этапе допускается считать $\Delta_n = 0,84 \Delta$, где Δ – показатель точности МВИ.

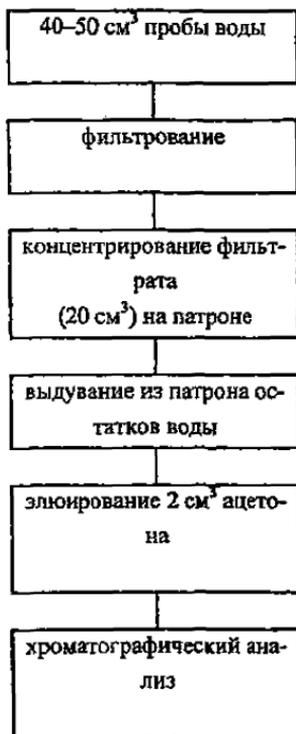
Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_n| \leq |K|,$$

процедуру анализа признают удовлетворительной. Претензии к качеству процесса измерений не предъявляют.

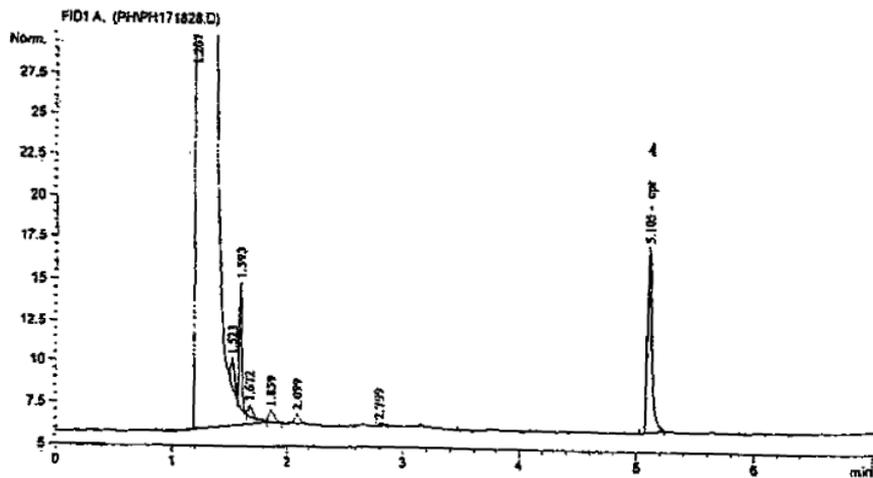
При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к не-удовлетворительным результатам, и устраняют их.

Блок-схема выполнения анализа капролактама



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Пример типичной хроматограммы капролактама



1 - КАПРОЛАКТАМ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ОГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» -
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ
МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

620219, Екатеринбург,
ГСП-824,
ул. Красноармейская, 4

Факс: (3432) 502-039
Телефон: (3432) 502-618
E-mail: metro@urim.ru

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE
FOR METROLOGY» -
STATE SCIENTIFIC
METROLOGICAL CENTRE

4, Krasnoarmeyskaya Str.,
620219, GSP-824, Ekaterinburg,
Russia

Fax: (3432) 502-039
Phone: (3432) 502-618
E-mail: metro@urim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.11.083 / 2004

CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой концентрации капролактама в пробах твёрдых, природных и сточных вод газохроматографическим методом

разработана Аналитическим Центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» (г. Москва).

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

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

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_p , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P=0.95$), $\pm \delta$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$), $\pm \delta$, %
от 0.1 до 1.0 вкл.	12	17	10	35
св. 1 до 5 вкл.	10	12	8	25

2 Диапазон измерений, значения пределов воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0.95$

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел воспроизводимости (относительные значения допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , %
от 0.1 до 1.0 вкл.	48
св. 1 до 5 вкл.	34

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

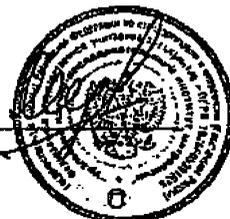
- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутривлабораторной прецизионности, погрешности)

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются во внутренних документах лаборатории.

4 Дата выдачи свидетельства 23.04.2004 г.

Зам. директора по научной работе
М.П.



И.Е.Добровицкий