Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение мелема в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2972—12

Издание официальное

Москва • 2012

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение мелема в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2972—12

ББК 51.21
О60

О60 **Определение мелема в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.**—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012.—20 с.

ISBN 978—5—7508—1083—3

1. Разработаны ФГБУ «НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина» Минздравсоцразвития России (д.б.н., проф. А. Г. Малышева, П. П. Кочетков, И. А. Хренова, к.м.н. Р. А. Мамонов); ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт карбамида и продуктов органического синтеза» (А. А. Прокопьев, А. В. Солдатов, А. Г. Скудин).

2. Одобрены и рекомендованы к практическому применению на бюро секции по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды при Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды».

3. Рекомендованы Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22.12.2011 № 2).

4. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 9 февраля 2012 г.

5. Введены в действие с 9 февраля 2012 г.

6. Введены впервые

ББК 51.21

Редактор Н. В. Кожока
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 04.06.12

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25

Тираж 200 экз. Заказ 43

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2012
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012

Содержание

1. Область применения 4
2. Общие положения 4
3. Нормативные ссылки 5
4. Краткая характеристика, физико-химические и токсикологические свойства 6
5. Метрологические характеристики методики измерений 7
6. Метод измерения 7
7. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы 7
8. Требования безопасности 9
9. Требования к квалификации оператора 10
10. Условия измерений 10
11. Подготовка к выполнению измерений 10
12. Выполнение измерений 16
13. Вычисление результатов измерений 17
14. Оформление результатов измерений 18
15. Контроль погрешности измерений 18
Приложение А. Блок-схема для обработки результатов анализа 19
Приложение Б. Определение погрешности приготовления растворов 20

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
9 февраля 2012 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение мелема в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2972—12

1. Область применения

1.1. Методические указания по определению концентрации мелема в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования методом высокоэффективной жидкостной хроматографии предназначены для использования лабораториями центров гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, санитарными лабораториями промышленных предприятий, научно-исследовательских институтов, работающих в области гигиены окружающей среды.

1.2. Методические указания разработаны с целью обеспечения аналитического контроля загрязнения воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования в районах производства и применения мелема.

2. Общие положения

2.1. Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования для определения мелема в диапазоне концентраций 0,2—2,0 мг/дм^3.

2.2. Методика разработана и аттестована в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563—2009 «Методики (методы) измерений» (Свидетельство о государственной метрологической аттестации № 12/01.00224/2010).

3. Нормативные ссылки

1. ГОСТ 8.135—2004 «Стандарт-титры для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения».
2. ГОСТ 12.0.004—90 «ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения».
3. ГОСТ 12.1.004—91 «ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования».
4. ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».
5. ГОСТ 12.1.038—82 «ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов».
6. ГОСТ 12.4.009—83 «ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание».
7. ГОСТ 12.4.021—75 «ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования».
8. ГОСТ 1770—74 «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия».
9. ГОСТ 3760—79 «Реактивы. Аммиак водный. Технические условия».
10. ГОСТ 4329—77 «Реактивы. Квасцы алюмокалиевые. Технические условия».
11. ГОСТ 23932—90 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия».
12. ГОСТ 6709—72 «Вода дистиллированная. Технические условия».
13. ТУ 113-09-463—79 «Мелем. Технические условия».
14. ГОСТ 25336—82 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры».
15. ГОСТ 29227—91 «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования».
16. ГОСТ 29251—91 «Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования».
17. ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».
18. ГОСТ 4220—75 «Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия».
19. ГОСТ 7328—2001 «Гири. Общие технические условия».
20. ГОСТ 9147—80 «Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия».

21. ГОСТ 4204—77 «Реактивы. Кислота серная. Технические условия».

22. ГОСТ 4172—76 «Реактивы. Натрий фосфорно-кислый двузамещенный 12-водный. Технические условия».

23. ГОСТ 4198—75 «Реактивы. Калий фосфорно-кислый однозамещенный. Технические условия».

24. ГОСТ 2603—79 «Реактивы. Ацетон. Технические условия».

25. ГОСТ 18300—87 «Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия».

26. ГОСТ 14919—83 «Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые».

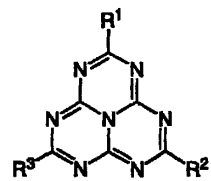
27. ТУ 6-09-1678—95 «Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты). Технические условия».

4. Краткая характеристика, физико-химические и токсикологические свойства

Общепринятое название: мелем.

Название по номенклатуре ИЮПАК: 2,6,10-триамино-сим-гептазин, триамид циамеллуровой кислоты.

Структурная формула:



где R^1, R^2, R^3 – NH_3-группы.

Эмпирическая формула: $C_6H_6N_{10}$.

М.м. 218,13.

CAS номер: 1502-47-2.

Мелем – бесцветное кристаллическое вещество, термически стоек до 450 °С, плотность D 1,686 г/см^3; растворимость в воде 0,0003 г/дм^3 при 25 °С и 0,007 г/дм^3 при 100 °С, плохо растворим в органических растворителях.

В водных и щелочных растворах по мере увеличения температуры мелем гидролизуется последовательно до аммелина, аммелида и циануровой кислоты.

В промышленности мелем используют для получения термостойких смол, кремнийорганических соединений, полимеров с улучшеными физико-химическими свойствами, огнестойкого линолеума, огнезащитных вспучивающихся покрытий, прочных строительных растворов.

По степени воздействия на организм человека относится ко 2-му классу опасности (высокоопасные вещества).

5. Метрологические характеристики методики измерений

5.1. Нормы погрешности

Норма погрешности измерений массовой концентрации мелема в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования не регламентируется.

5.2. Требования к показателям точности измерений

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализов с показателями точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Диапазоны измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазоны измерений массовых концентраций мелема, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность методики), $\pm\Delta_c$, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), $\pm\Delta$, %
От 0,2 до 2,0 вкл.	5,4	6,5	6,3	12

6. Метод измерения

Метод основан на определении мелема в воде методом обращенно-фазной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием диодно-матричного детектора, УФ-спектрофотометрического детектора с переменной длиной волны или флуориметрического детектора, идентификации по времени удерживания и количественном определении по площадям хроматографических пиков методом абсолютной градуировки.

7. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

7.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф, включающий: – насос высокого давления с возможностью подачи элюента от 0,1 до 5,0 $см^3$/мин; – программно-аппаратный комплекс для обработки результатов анализа; – хроматографическую колонку с силикагелем, химически связанным с октадецилсиланом (С18 или ODS), размером частиц 5 мкм, длиной колонки 250 мм, внутренним диаметром колонки 4,6 мм или аналогичную; – диодно-матричный детектор, УФ-спектрофотометрический детектор с переменной длиной волны или флуориметрический детектор Микрошприц МШ-25 для жидкостной хроматографии или аналогичный	
Весы лабораторные общего назначения, любого типа, класс точности специальный, дискретность 0,1 мг, НПВ 210 г, НмПВ 0,02 г	ГОСТ Р 53228—2008
Меры массы (1 мг—100 г)	ГОСТ 7328—2001

7.2. Лабораторная посуда

Колба 2-50-2	ГОСТ 1770—74
Колба 2-100-2	ГОСТ 1770—74
Колба 2-250-2	ГОСТ 1770—74
Колба 1-1000-2	ГОСТ 1770—74
Колба 1-2000-2	ГОСТ 1770—74
Колба П-1-100-14/23	ГОСТ 25336—82
Бюретка 1-2-2-1	ГОСТ 29251—91
Цилиндр 1-100-1	ГОСТ 1770—74
Пипетка 1-1-1-5	ГОСТ 29227—91
Пипетка 1-1-1-10	ГОСТ 29227—91
Стакан фарфоровый №7 1000 $см^3$	ГОСТ 9147—80
Стакан химический 1000 $см^3$ В-1-1000 ТС	ГОСТ 25336—82
Стакан химический 2000 $см^3$ В-1-2000 ТС	ГОСТ 25336—82
Посуда и оборудование лабораторные стеклянные	ГОСТ 23932—90

7.3. Вспомогательные устройства

Шкаф сушильный	ТУ 64-1-909—80
Дистиллятор	ТУ 61-1-721—79
Термостат водяной	ТУ 10-23.240—90
Водоструйный насос стеклянный	ГОСТ 23932—90

Фильтр Шотта	ГОСТ 25336—82
Электрическая плитка	ГОСТ 14919—83

7.4. Материалы

Фильтры обеззоленные («белая лента»)	ТУ 6-09-1678—95

7.5 Реактивы

Мелем	ТУ 113-09-463—79
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Алюмокалиевые квасцы, чда	ГОСТ 4329—77
Калий дигидрофосфат, чда	ГОСТ 4198—75
Натрий моногидрофосфат 12-водный, чда	ГОСТ 4172—76
Кислота серная, ч	ГОСТ 4204—77
Калий двухромовокислый, хч	ГОСТ 4220—75
Аммиак водный, осч	ГОСТ 3760—79
Ацетон, хч	ГОСТ 2603—79
Этанол, чда	ГОСТ 18300—87

Допускается использование других средств измерения, вспомогательного оборудования, реактивов и материалов, с техническими и метрологическими характеристиками не хуже приведенных выше.

8. Требования безопасности

8.1. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83.

8.2. Вентиляционная система помещения должна обеспечивать многократный обмен воздуха в соответствии с ГОСТ 12.4.021—75.

8.3. Электробезопасность при работе с электроустановками должна соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.038—82 и находиться в соответствии с требованиями эксплуатационных документов.

8.4. Организацию обучения безопасности труда персонала проводят в соответствии с ГОСТ 12.0.004—91.

8.5. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны – по ГОСТ 12.1.005—88.

8.6. Все операции по проведению анализов выполняют в полном соответствии с основными правилами безопасной работы в химических лабораториях. Обслуживающий персонал лаборатории должен быть обеспечен специальной одеждой, обувью, резиновыми перчатками и защитными очками в соответствии с типовыми отраслевыми нормами бесплатной выдачи специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты рабочих и служащих химических производств.

9. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений на хроматографе и обработке результатов допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже инженера-химика, прошедшие курс обучения и знающие устройство и правила эксплуатации прибора.

10. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

10.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

10.2. Выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

11. Подготовка к выполнению измерений

11.1. Приготовление хромовой смеси

Для приготовления хромовой смеси в фарфоровый стакан помещают 50 г калия двухромовокислого и осторожно приливают по частям, тщательно перемешивая, 1 $дм^3$ концентрированной серной кислоты. Хромовую смесь хранят в посуде из стекла.

11.2. Подготовка стеклянной посуды

Стеклянную посуду заливают хромовой смесью и выдерживают 1 ч. Затем посуду извлекают из хромовой смеси и промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой, ацетоном и сушат в сушильном шкафу. После каждого анализа использованную посуду подвергают той же обработке. Чистую посуду хранят в закрытом виде.

11.3. Подготовка элюента (подвижной фазы)

Подвижную фазу (буферный раствор с pH 6,86) готовят в соответствии с ГОСТ 8.135—2004.

11.3.1. Очистка химических веществ

Химические вещества, необходимые для приготовления буферного раствора, получают путём дополнительной очистки химических реактивов квалификации не ниже чда. Химические реактивы квалификаций осч и хч могут использоваться без дополнительной очистки. Конечным критерием их пригодности является значение pH буферного раствора, приготовленного с их применением. Для очистки веществ необходимо

использовать дистиллированную воду с удельной электропроводностью $5 \cdot 10^{-4}$ См · м$^{-1}$ при температуре 20 °С по ГОСТ 6709—72.

Калий фосфорно-кислый однозамещённый (калий дигидрофосфат) KH_2PO_4 (ГОСТ 4198) очищают двойной перекристаллизацией из водно-этанольной смеси с объёмным соотношением 1 : 1 и последующим высушиванием в сушильном шкафу при температуре (110 ± 5) °С до постоянной массы.

Натрий фосфорно-кислый двузамещённый (натрий моногидрофосфат) Na_2HPO_4 безводный получают из 12-водной соли $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (ГОСТ 4172—76) трёхкратной перекристаллизацией из горячих водных растворов.

Сушат (обезвоживают) в сушильном шкафу с естественной вентиляцией поэтапно в следующих режимах:

при (30 ± 5) °С – до постоянной массы
при (50 ± 5) °С – « » »
при (120 ± 5) °С – » » »

11.3.2. Приготовление подвижной фазы

Навеску калия дигидрофосфата, очищенного по п. 11.3.1 весом 3,3880 г и навеску натрия моногидрофосфата безводного, полученного по п. 11.3.1, весом 3,5330 г, взвешенных с точностью до четвертого десятичного знака, переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3, заполняют колбу дистиллированной водой, не долив до метки 5—10 см^3. В течение 30 мин термостатируют колбу в водяном термостате при температуре 20 °С и доводят объём раствора в колбе до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают содержимое.

11.3.3. Хранение подвижной фазы

Рабочий буферный раствор хранят в плотно закрытой стеклянной или пластмассовой (полиэтиленовой) посуде в затемнённом месте при температуре не выше 25 °С. Срок хранения буферного раствора – 1 месяц с момента приготовления.

11.4. Приготовление суспензии гидроксида алюминия

Навеску 125 г алюмокалиевых квасцов, взвешенную с точностью до второго десятичного знака, растворяют в 1 000 см^3 дистиллированной воды, раствор нагревают до 60 °С и медленно при непрерывном перемешивании прибавляют 55 см^3 водного раствора аммиака. Дают смеси постоять 1 ч, переносят в стакан и промывают осадок гидроксида алюминия многократной декантацией дистиллированной водой до удаления ионов аммония. Раствор хранят в герметично закрытой посуде.

Срок хранения раствора 3 месяца.

11.5. Очистка мелема

Технический мелем обычно содержит 10—15 % мелона, нерастворимого в воде и органических растворителях, 1—5 % меламина и незначительное количество других примесей. Наличие мелона на поверхности кристаллов мелема резко снижает скорость его растворения в воде.

Для получения мелема высокой степени чистоты технический продукт должен быть очищен нижеописанным способом.

Навеску примерно 100 мг технического мелема помещают в химический стакан вместимостью 1 000 $см^3$, добавляют 800 $см^3$ дистиллированной воды, нагревают до кипения и выдерживают в режиме слабого кипения в течение 30—40 мин. После этого содержимое стакана фильтруют в горячем виде через фильтр Шотта с размером пор 40 мкм в вакууме водоструйного насоса.

Фильтрат охлаждают до комнатной температуры, при этом растворенный мелем выпадает в виде белых хлопьев, которые отделяют от раствора путем вакуумного фильтрования на фильтре Шотта. Мелем на фильтре промывают с помощью 100 $см^3$ дистиллированной воды и смывают в химический стакан вместимостью 1 000 $см^3$. После этого в стакан добавляют примерно 1 000 $см^3$ дистиллированной воды и нагревают до кипения, выдерживая раствор при слабом кипении в течение 30 мин.

Если в горячем растворе имеется муть или частицы нерастворенного вещества, содержимое стакана фильтруют в горячем виде в вакууме водоструйного насоса через фильтр Шотта с размером пор 16 мкм и фильтрат вновь нагревают до кипения.

Прозрачный горячий фильтрат оставляют на 18—24 ч для выпадения мелема и формирования мелкокристаллического осадка. Полученный осадок фильтруют на фильтре Шотта с размером пор 40 мкм в вакууме водоструйного насоса. Мелем на фильтре промывают с помощью 100 $см^3$ дистиллированной воды. Затем осадок сушат на фильтре в течение 3—4 ч в сушильном шкафу при температуре 105—110 °С.

Выход очищенного мелема составляет 30—50 мг. Для получения усредненного образца рекомендуется повторить приведенную выше процедуру 3—4 раза. Допускается использование химической посуды большей вместимости, например, химических стаканов вместимостью 2 000 $см^3$ с соответствующим увеличением загрузок мелема и дистиллированной воды.

11.6. Приготовление градуировочных растворов мелема в воде

Основной раствор мелема с концентрацией 5 мг/$дм^3$. Навеску 10 мг кристаллического мелема, очищенного по п. 11.5 и взвешенного с точностью до четвертого десятичного знака, переносят в химический стакан

вместимостью 2 000 см^3, приливают примерно 1 900 см^3 дистиллированной воды и нагревают до кипения на электрической плитке. В зависимости от исходной дисперсности мелема полное растворение завершается за 30—60 мин. После этого раствор охлаждают до комнатной температуры, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 2 000 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Для получения рабочих градуировочных растворов последовательно разбавляют основной раствор:

Градуировочный раствор № 1 с концентрацией 2 мг/дм^3. В мерную колбу вместимостью 50 см^3 градуированной пипеткой вносят 20 см^3 основного раствора, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Градуировочный раствор № 2 с концентрацией 1 мг/дм^3. В мерную колбу вместимостью 50 см^3 градуированной пипеткой вносят 10 см^3 основного раствора, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Градуировочный раствор № 3 с концентрацией 0,5 мг/дм^3. В мерную колбу вместимостью 50 см^3 градуированной пипеткой вносят 5 см^3 основного раствора, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Градуировочный раствор № 4 с концентрацией 0,2 мг/дм^3. В мерную колбу вместимостью 50 см^3 градуированной пипеткой вносят 2 см^3 основного раствора, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Основной и рабочие градуировочные растворы мелема хранят в стеклянной посуде (мерной колбе) с притертой пробкой в темном месте при температуре (20 ± 5) °С. Сроки годности основного и рабочих градуировочных растворов – 1 месяц.

11.7. Подготовка хроматографа к работе

Подготовку хроматографа к работе выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

При проведении измерений выполняют следующие условия:

Температура термостата колонки, °С	25
Скорость подачи элюента, см^3/мин	1,0
Объём вводимой пробы, мм^3	20
Длина волны УФ-излучения, нм	240
При использовании флуориметрического детектора:	
Длина волны поглощения, нм	240
Длина волны испускания, нм	370
Коэффициент усиления фотоумножителя	6
Продолжительность анализа, мин	30

Условия хроматографирования могут быть отличными от приведённых в зависимости от хроматографа и условий его настройки. Необходимым условием является величина чувствительности системы жидкостного хроматографа, которая должна обеспечивать определение 0,2 мг/дм^3 мелема в воде с соотношением сигнал : шум – 3 : 1.

Определяют время удерживания мелема, шестикратно вводя градуировочный раствор № 2, приготовленный согласно п. 11.6. Измеряют в каждом опыте времена удерживания, рассчитывают их среднее значение и доверительные интервалы.

11.8. Установление градуировочной характеристики

Процедуру градуировки хроматографа выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации и руководством пользователя программным обеспечением.

Градуировку хроматографа проводят не реже одного раза в три месяца, а также при замене колонки или предколонки хроматографа, при замене используемых реактивов, после проведения ремонтно-профилактических работ хроматографа и/или его детектора.

Условия проведения измерений концентраций мелема в градуировочных растворах должны быть одинаковыми с условиями проведения измерений концентрации мелема в исследуемых пробах.

Градуировку проводят по методу абсолютной градуировки, используя серию градуировочных растворов с различной концентрацией мелема, начиная с градуировочного раствора с наименьшей концентрацией мелема.

Для построения градуировочного графика в хроматограф вводят пробы рабочих градуировочных растворов мелема концентрациями 0,2, 0,5, 1,0 и 2,0 мг/дм^3 объемом 20 мм^3, регистрируют значения высот (площадей) пиков на хроматограммах.

Каждый градуировочный раствор хроматографируют не менее 3 раз для исключения случайных результатов и усреднения данных. Стандартное отклонение времени удерживания не должно превышать 3 %, стандартное отклонение площадей пиков не должно превышать 10 %. При получении стандартного отклонения времени удерживания и (или) площадей пиков, превышающих указанные значения, проводят повторное хроматографирование градуировочного раствора.

По результатам измерений концентрации мелема строят градуировочную зависимость, характеризующую соотношение между величиной отклика детектора (средняя площадь пика) и массовой концентрацией мелема в пробе. Градуировочная зависимость имеет вид:

$$\bar{y} = a + b \cdot x, \text{ где} \qquad (1)$$

x – массовая концентрация мелема в градуировочном растворе, мг/дм^3;

$\bar{y}$ – среднее арифметическое значение измерений высот (площадей) пиков градуировочных растворов, соответствующее этой концентрации;

a, b – коэффициенты регрессии.

Если коэффициент «a» представляет собой значимую величину, т. е. градуировочная прямая выходит не из начала координат, следует выявить причину появления систематической погрешности и по возможности устранить ее или свести к минимуму.

Если величину «a» можно приравнять к нулю, то в этом случае градуировочная функция преобразуется в вид

$$\bar{y} = b \cdot x, \text{ где} \qquad (2)$$

b – исправленный угловой коэффициент.

По полученным значениям строят градуировочный график, проходящий через начало координат.

11.9. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Для контроля стабильности градуировочной характеристики готовят по 3 контрольных пробы с массовыми концентрациями мелема, относящимися к началу, середине и концу градуировочной характеристики. Последовательно анализируют контрольные пробы, проводят определение массовых концентраций мелема с помощью градуировочной характеристики и сравнивают результаты анализов с реальными значениями массовых концентраций мелема в соответствующих пробах, рассчитанных по процедуре приготовления.

Стабильности градуировочных характеристик считают удовлетворительными, если для каждой контрольной точки градуировочного графика мелема выполняется следующее неравенство:

$$\left|\frac{(X_0 - X_r)}{X_0}\right| \times 100\,\% \le K_r, \text{ где} \qquad (3)$$

X_0 – массовая концентрация мелема в контрольной пробе, мг/дм^3;

X_r – массовая концентрация мелема, определенная с помощью градуировочного графика, мг/дм^3;

K_r – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики,

$K_r = 1{,}96 \cdot \sigma_R$, где σ_R – показатель воспроизводимости (среднее квадратичное отклонение воспроизводимости) в данном диапазоне концентраций по табл. 1, %.

Контроль стабильности градуировочных характеристик осуществляется по 3 точкам не реже одного раза в 3 месяца. Градуировочные характеристики считаются стабильными, если отклонение не превышает $\pm K_r$. Если условие (3) не выполняется, эксперименты повторяют. Если результат повторного сравнения неудовлетворительный, то выясняют причины,

приводящие к получению неудовлетворительных результатов контроля, и устраняют их. В случае невозможности устранения причин, приводящих к превышению норматива, градуировочные графики строят вновь.

11.10. Отбор проб воды

Отбор проб воды осуществляют в стеклянные или полиэтиленовые герметично закрывающиеся банки, которые предварительно ополаскивают отбираемой водой. Объем пробы должен быть не менее 500 $см^3$. Пробы отобранной воды анализируют в день отбора.

11.11. Подготовка проб воды к выполнению измерений

Перед выполнением измерений массовой концентрации мелема в воде для устранения мешающего влияния мутности пробу обрабатывают суспензией гидроксида алюминия.

К 100 $см^3$ пробы воды приливают 2 $см^3$ суспензии гидроксида алюминия, приготовленной по п. 11.4, и перемешивают. Через 15 мин отстоявшуюся пробу воды фильтруют через фильтр «белая лента», отбрасывая первые 20 $см^3$ фильтрата. Фильтрат используют для дальнейших измерений.

12. Выполнение измерений

При выполнении измерений массовой концентрации мелема в воде выполняют следующие операции:

- ввод пробы и ее хроматографическое разделение;
- детектирование и регистрация выходного сигнала.

Для определения количественного содержания мелема в одних и тех же условиях проводят хроматографический анализ одного из градуировочных растворов и далее анализ подготовленной пробы. Для достоверности измерений хроматографический анализ как градуировочного раствора, так и подготовленной пробы проводят не менее 2 раз подряд.

Стандартное отклонение времени удерживания не должно превышать 3 %, стандартное отклонение площадей пиков не должно превышать 10 %. При получении стандартного отклонения времени удерживания и (или) площадей пиков, превышающих указанные значения, проводят повторное хроматографирование пробы.

Если пик мелема в исследуемом растворе выходит за пределы рабочего диапазона детектора (т. е. наблюдается зашкаливание хроматографического пика), хроматографическое разделение проводят повторно после разбавления исследуемого раствора.

Обработка сигнала с хроматографа производится с помощью программно-аппаратного комплекса для автоматизации хроматографического анализа или аналогичного программно-аппаратного комплекса.

Идентификацию мелема проводят путём сравнения абсолютных времён удерживания в пробах и в градуировочных растворах. При необходимости идентификацию подтверждают методом добавок.

13. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию мелема X_i, мг/дм^3 в воде вычисляют по формуле:

$$X_i = y_h / b_h \text{ или } X_i = y_S / b_s, \text{ где} \quad (4)$$

y_h – средняя высота хроматографических пиков мелема в анализируемой пробе, мВ;

y_S – средняя площадь хроматографических пиков мелема в анализируемой пробе, мВ×мин;

b_h, b_s – градуировочные коэффициенты мелема, найденные по высоте или по площади хроматографических пиков.

Для оценки хроматограмм рекомендуется использовать программно-аппаратный комплекс.

Обработка результатов измерений выполняется в соответствии с блок-схемой (прилож. А).

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух параллельных измерений, если относительное расхождение между ними не превышает значения r:

$$\frac{|X_1 - X_2|}{\overline{X}} \times 100 \le r, \text{ где} \quad (5)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных измерений, мг/дм^3;

$\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов параллельных измерений, мг/дм^3;

r – значение предела повторяемости для $n = 2$ (см. табл. 2), %.

Если условие (5) не выполнено, то получают ещё два результата измерений. За окончательный результат анализов принимают среднее арифметическое четырёх результатов измерений, если расхождение между максимальным (X_{max}) и минимальным (X_{min}) результатами параллельных измерений не превышает 1,3r:

$$\frac{(X_{max} - X_{min})}{\overline{X_1}} \times 100 \le 1{,}3\, r, \text{ где} \quad (6)$$

$$\overline{X_1} = \frac{X_{max} + X_{min}}{2}.$$

Если условие (6) не выполнено, то за окончательный результат принимают среднее арифметическое между вторым и третьим наименьшими результатами измерений из четырёх параллельных измерений.

Инженер или лаборант оформляет результаты измерений с записью в рабочем журнале.

14. Оформление результатов измерений

Полученные результаты регистрируют в протоколе, в котором указывают:

- обозначение настоящего методического документа;
- порядковый номер пробы;
- отклонение при проведении определения, если таковые имелись, и факторы, отрицательно влияющие на результаты анализа;
- дату отбора пробы и анализа;
- результат измерения ($C \pm \Delta$, мг/дм^3);
- фамилии исполнителя и руководителя лаборатории;
- название лаборатории;
- юридический адрес организации.

15. Контроль погрешности измерений

Контроль внутрилабораторной прецизионности выполняют повторным определением массовой концентрации мелема в проанализированных ранее пробах в условиях внутрилабораторной прецизионности (анализ проводится в разное время или разными исполнителями в одной лаборатории).

Контроль внутрилабораторной прецизионности проводят по мере необходимости, но не реже одного раза в квартал.

Внутрилабораторную прецизионность результатов измерений считают удовлетворительной, если расхождение между результатами первичного и повторного анализов не превышает предела внутрилабораторной прецизионности

$$\frac{X_{max} - X_{min}}{\overline{X_1}} \times 100 \leq R_л, \text{ где} \qquad (7)$$

X_{max}, X_{min} – максимальный и минимальный результат первичного и повторного анализов, мг/дм^3;

($X_{max} - X_{min}$) – фактическое расхождение между результатами анализов, мг/дм^3;

$R_л$ – предел внутрилабораторной прецизионности; $R_л = R/1{,}2$, %.

При превышении предела внутрилабораторной прецизионности эксперимент повторяют. При повторном превышении предела воспроизводимости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости представлены в табл. 2.

Таблица 2

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P = 0{,}95$

Диапазон анализируемых массовых концентраций мелема, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных измерений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), R, %
От 0,2 до 2,0 вкл.	15	18

Приложение А

Блок-схема для обработки результатов анализа



где n – число параллельных измерений;

r – предел повторяемости для $n = 2$;

$X_{(2)}$ – второй наименьший результат из $n = 4$;

$X_{(3)}$ – третий наименьший результат из $n = 4$;

$X = \frac{X_1 + X_2}{2}$ – среднее арифметическое значение при двух параллельных измерениях;

$X = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4}{4}$ – среднее арифметическое значение при четырех параллельных измерениях.

Приложение Б

Определение погрешности приготовления растворов

Границы неисключенной погрешности приготовления растворов для установления градуировочной зависимости вычисляют путем построения комбинации неисключенных погрешностей, учитывающих применяемые средства и методы.

Принимая гипотезу о равномерном распределении неисключенных погрешностей, эти границы вычисляют по формуле:

$$\Delta_c = K \cdot \sqrt{\sum_i \Theta_i^2}\ , \text{где}$$

K – коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью, принимаемый равным 1,1 при доверительной вероятности $P = 0{,}95$;

Θ_i – границы неисключенных составляющих погрешности, включающие:

погрешность при приготовлении основного раствора мелема:

– погрешность, источником которой является взвешивание навески мелема, $\Theta_{взвеш}$, %, определяют по формуле:

$$\Theta_{взвеш} = \frac{\Delta_{весов} \cdot 100}{m}, \text{где}$$

$\Delta_{весов}$ – абсолютная погрешность весов, взятая из паспорта на весы, г,

m – масса навески мелема, г,

$\Theta_{взвеш}$ составляет 0,2 %;

– погрешность, источником которой является разбавление в мерной колбе 1 000 см³, $\Theta_{колбы}$, %, определяется по формуле:

$$\Theta_{колбы} = \frac{\Delta_{колбы} \cdot 100}{V}, \text{где}$$

$\Delta_{колбы}$ – абсолютная погрешность мерной колбы, взятая из нормативной документации (ГОСТ 1770—74), см³,

V – объем мерной колбы, см³,

$\Theta_{колбы}$ составляет 0,08 %;

– погрешность, источником которой является чистота мелема по ТУ 113-09-463—79, $\Theta_{реактив}$, максимальное значение $\Theta_{реактив}$ составляет 1 %,

границы неисключенной погрешности приготовления раствора

gost.e-ecolog.ru