МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т **РД 52.18.749–2010**

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИТРОБЕНЗОЛА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Обнинск

2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением «Хабаровский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды с функциями регионального специализированного метеорологического центра Всемирной службы погоды» (ГУ «Хабаровский ЦГМС-РСМЦ»), Государственным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ГУ «НПО «Тайфун»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Е.Г.Иванова (ГУ «Хабаровский ЦГМС-РСМЦ»), Л.Н.Артеменко (ГУ «Хабаровский ЦГМС-РСМЦ»),
М.А. Запевалов, канд. хим. наук (ИПМ ГУ «НПО «Тайфун»),
В.В. Малаев, канд. хим. наук (ИПМ ГУ «НПО «Тайфун»),
А.Ф. Ковалев (ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун»),
О.В. Астафьева (ИПМ ГУ «НПО «Тайфун»)

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета – 2010 – 12 – 20

4 УТВЕРЖДЕН заместителем Руководителя Росгидромета – 2010 – 12 – 24

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ № 18.25–2010 выдано – 2010 – 10 – 10 ГУ «НПО «Тайфун»

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ НПО «Тайфун» за номером РД 52.18.749–2010 от 27 декабря 2010 г.

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Характеристики погрешности измерений 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 3
5 Метод измерений 5
6 Требования безопасности и охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 7
8 Условия выполнения измерений 7
9 Отбор и хранение проб 8
10 Подготовка к выполнению измерений 9
10.1 Приготовление растворов и реактивов 9
10.2 Подготовка аппаратуры 9
10.3 Приготовление градуировочного раствора 10
10.4 Установление градуировочной зависимости 10
10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики 13
11 Выполнение измерений 14
11.1 Экстракция 14
11.2 Анализ пробы 15
11.3 Определение концентрации нитробензола 15
12 Обработка результатов измерений 15
13 Оформление результатов измерений 17
14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 17
15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 19
16 Затраты времени на проведение анализа 20
Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.25–2010 на 2 стр. 23

Введение

Разработка настоящего руководящего документа вызвана необходимостью расширения перечня контролируемых параметров при проведении мониторинга загрязнения поверхностных вод суши.

Нитробензол относится к антропогенным загрязняющим веществам. Основными источниками его поступления в природные воды являются сбросы со сточными водами промышленных предприятий нефтехимической, химической и фармацевтической промышленности, производств по получению красителей, ядохимикатов, резины, лекарственных препаратов и др.

Нитробензол относится к токсичным веществам, оказывающим вредное воздействие на водные организмы.

Предельно допустимая концентрация нитробензола в природных водах составляет 0,01 мг/дм^3 для водных объектов рыбохозяйственного назначения и 0,2 мг/дм^3 для хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИТРОБЕНЗОЛА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Дата введения – 2011–07–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации нитробензола в пробах поверхностных вод водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение, и в пробах поверхностных вод и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,005 до 5 мг/дм^3 методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (далее – ВЭЖХ).

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, выполняющих измерения в области мониторинга загрязнения окружающей среды.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.005–88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 8.563–2009 Методики (методы) измерений

ГОСТ Р 51590–2000 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 27384–2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 6.

3 Характеристики погрешности измерений

Методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения относительных показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений массовой концентрации нитробензола X, мг/дм³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности) при вероятности P=0,95) ± δ, %
От 0,005 до 0,5 включ.	9	16	32

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

4.1.1 Хроматограф жидкостной (типа фирмы Knauer серии Smartline) – аналитическая система, состоящая из устройства для подачи элюента, ввода пробы, аналитической колонки, детектора и средства для регистрации и измерения пиков:

- устройство для дегазации элюента;
- устройство ввода пробы – инжектор с петлей 0,02 $см^3$;
- детектор спектрофотометрический Smartline 2600;
- насос высокого давления Smartline 1000;
- устройство для термостатирования колонок, позволяющее поддерживать температуру в диапазоне от 5 до 85 °С с точностью установки параметра ±0,3° С;
- колонка с обращенной фазой С18 типа Диасфер-110 длиной 150 и 250 мм, внутренним диаметром 3 мм, диаметром частиц 5 микрон;
- система управления приборным комплексом, сбора информации и обработки данных на базе персонального компьютера с программным обеспечением типа «EuroChrom», версия 3.01.02.

4.1.2 Весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и пределом допускаемой погрешности ±0,5 мг по ГОСТ 24104–2001 с набором гирь 2-го класса точности по ГОСТ 7328–2001.

4.1.3 Барометр-анероид М-67 по ТУ 2504-1797–75

4.1.4 Лабораторная посуда:

- колбы мерные вместимостью 2-100-2; 2-1000-2 по ГОСТ 1770–74;
- пипетки с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 29169–91;

- пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$ по ГОСТ 29229–91;

- цилиндры мерные вместимостью 10, 50, 100, 200 $см^3$ по ГОСТ 1770–74;

- воронки лабораторные В-56-80 ХС ГОСТ 25336–82;

- воронки делительные ВД-3-250 ХС с конусом 29/32 ГОСТ 25336–82;

- микрошприц для жидкостной хроматографии вместимостью 50 и 100 мкл (0,05 и 0,1 $см^3$) типа «Hamilton»;

- ГСО нитробензола в воде, например МСО 0159:2000 (концентрация основного вещества 1 $мг/см^3$).

Примечания

1. Допускается использование других средств измерения, метрологические и технические характеристики которых не хуже, чем у вышеуказанных.

2. Допускается применение в качестве внутренних стандартов других соединений, имеющих сходное с определяемым показателем хроматографическое поведение. Растворы (смеси), применяемые в качестве внутренних стандартов должны быть аттестованы.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

- ацетонитрил для ВЭЖХ по ТУ 67-09-14-2167–84, о.с.ч.;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

- гептан нормальный по ТУ 6-09-4520–77, х.ч.;

- гидроокись натрия по ГОСТ 4328–77, ч.д.а.;

- сульфат натрия безводный по ГОСТ 4166–76, ч.д.а.;

- пропанол-2 (изопропиловый спирт) по ТУ 6-09-4522–77, х.ч.;

- универсальная индикаторная бумага pH 0-12 производства «Лахема».

Примечание – Допускается использование других материалов и реактивов, в том числе импортных, при условии, что их квалификация не хуже, чем у вышеуказанных.

4.3 Вспомогательное оборудование:

- принтер;

- устройство для встряхивания емкостей с жидкостью любого типа на 6 мест для делительных воронок вместимостью 250 см^3;

- шкаф сушильный типа CNOL 67/350 по ТУ 16-681.032;

- бидистиллятор стеклянный по ТУ 25-11.1592–81 или установка для получения деионизированной воды второй степени чистоты по ИСО 3696:1987;

- дистиллятор по ТУ 61-1-721–79;

- холодильник бытовой;

- флаконы герметично закрывающиеся с завинчивающимися крышками вместимостью 1,5–2 и 5 см^3, снабженные прокладками с тефлоновым покрытием;

- посуда из бесцветного и темного стекла для хранения проб и реактивов вместимостью 100, 500, 1000 см^3.

Примечание – Допускается использование других вспомогательных устройств, технические характеристики которых не хуже, чем у вышеуказанных.

5 Метод измерений

Определение нитробензола методом ВЭХЖ основано на концентрировании его из пробы воды смесью гептана и изопропилового спирта с последующим анализом экстракта на хроматографической колонке Диасфер-110-С18, используя в качестве элюента смесь ацетонитрила и воды. На выходе из колонки детектор фиксирует концентрацию компонентов смеси на длине волны 254 нм, а регистрирующий прибор записывает выходную кривую в виде пиков. Площади пиков характеризуют количественное содержание нитробензола.

Идентификацию осуществляют по совпадению времени удерживания нитробензола на хроматограммах пробы и градуировочного раствора.

6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

6.1 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнения измерений, относятся к 2-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007. Поэтому при выполнении измерений нитробензола необходимо соблюдать требования по технике безопасности при работе с химическими веществами по ГОСТ 12.1.007 и требования электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

6.2 Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004–91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.3 Лабораторное помещение с хроматографическим оборудованием должно быть оснащено приточно-вытяжной вентиляцией.

6.4 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.5 При работе с концентрированными растворами нитробензола, гептаном, ацетонитрилом, изопропанолом необходимо соблюдать правила техники безопасности, как с веществами, потенциально опасными для здоровья, а также требования безопасности, изложенные в техническом описании хроматографа и инструкции его эксплуатации. Все работы, связанные с растворителями, должны проводиться в вытяжном шкафу.

6.6 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации.

6.6.1 Ацетонитрил перегоняется в ротационном испарителе при температуре 82 °С.

6.6.2 Обезвоженный гептан подлежит перегонке в ротационном испарителе при температуре 99–100 °С.

6.7 Оператор должен быть проинструктирован о мерах техники безопасности при работе в химической лаборатории.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже инженера-химика, владеющие техникой пробоподготовки, приготовления растворителей, градуировочных растворов, освоившие метод установления градуировочной характеристики, обработки результатов, процедуры внутреннего контроля качества и имеющие опыт работы на жидкостном хроматографе.

8 Условия выполнения измерений

8.1 При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20 ± 5) ºС;
- атмосферное давление 84,0 – 106,7 кПа (630 – 800 мм рт.ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 ºС;
- напряжение в сети (220^{+22}_{-33}) В;
- частота переменного тока в сети питания (50 ± 1) Гц;
- заземление согласно эксплуатационной документации на хроматографическую систему;
- отсутствие вблизи прибора источников радиочастотного излучения, сильной вибрации, электрических и магнитных полей;
- отсутствие в окружающей среде агрессивных паров и определяемых компонентов.

8.2 Условия хроматографирования:

- детектор спектрофотометрический Smartline 2600;
- колонка с обращенной фазой С18 типа Диасфер-110 длиной 150 и 250 мм, внутренним диаметром 3 мм, диаметром частиц 5 микрон;
- состав элюента – 60 % ацетонитрила и 40 % воды;
- скорость потока, $см^3$/мин, – 0,8;

- длина волны спектрофотометрического детектора, нм, – 254.

При данных условиях хроматографирования ориентировочное время удерживания нитробензола составляет приблизительно 4 минуты.

9 Отбор и хранение проб

9.1 Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ Р 51592 и ГОСТ 17.1.5.05 в бутыли из стекла вместимостью не менее 0,5 дм³ и закрывают притертыми стеклянными или завинчивающимися пробками с изолирующими прокладками. Склянки предварительно ополаскивают несколько раз отбираемой водой.

Пробы с момента отбора до экстракции должны храниться при температуре от 4 до 8 °С не более 7 суток.

Экстракты проб и градуировочные растворы (стандарты) необходимо хранить в затемненных сосудах в холодильнике. Экстракты проб должны быть проанализированы в течение 40 дней после экстракции.

9.2 При отборе проб составляют сопроводительный документ, в котором указывают:

- место, время и дату отбора пробы;

- условия окружающей среды (скорость и направление ветра, температуру окружающего воздуха и т.д.);

- наименование, цель отбора; ссылку на документ, в соответствии с которым произведен пробоотбор; пробоотборное устройство; посуда; шифр пробы (при необходимости);

- должность, фамилию специалиста, отобравшего пробу.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Элюент (подвижная фаза) – 60 % ацетонитрила и 40 % воды. К 60 $см^3$ ацетонитрила добавляют 40 $см^3$ бидистиллированной воды.

10.1.2 Экстрагент – смесь гептана и изопропанола в соотношении 100:0,2, смешивают 100 $см^3$ гептана и 0,2 $см^3$ изопропанола.

10.1.3 Приготовление 0,1 н раствора натрия гидроокиси.

Взвешивают 4 г гидроокиси натрия и помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, в которую предварительно поместили 60 –70 $см^3$ бидистиллированной воды, растворяют и охлаждают, затем объем раствора в колбе доводят до метки водой и перемешивают. Срок хранения раствора один месяц.

10.1.4 Подготовка натрия сернокислого безводного.

Натрий сернокислый безводный прокаливают при температуре 300 – 350 °С в сушильном шкафу в течение 8 ч в мелком поддоне и хранят в эксикаторе или плотно закрытой стеклянной банке. Срок хранения один месяц.

10.2 Подготовка аппаратуры

Подготовку хроматографа и компьютера к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. На компьютере в программе управления создают метод анализа с использованием абсолютной градуировки согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения. Для удаления растворенных газов из растворителей все растворители проходят через модуль дегазатора.

Хроматографическую систему включают и прокачивают элюент до получения стабильной базовой линии.

Ввод пробы в колонку осуществляют через инжектор с помощью микрошприца вместимостью 100 мм^3.

10.3 Приготовление градуировочного раствора

10.3.1 Для приготовления рабочих градуировочных растворов используют бидистиллированную воду, не содержащую нитробензола.

10.3.2 Для приготовления раствора нитробензола C_1 для градуировки (C_1=100 мг/дм^3) берут 10 мг чистого вещества нитробензола и вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем водой до метки и перемешивают.

Срок хранения растворов нитробензола не более 10 суток.

10.3.3 Для приготовления раствора нитробензола C_2 для градуировки (C_2 = 10 мг/дм^3) берут 10 см^3 исходного раствора нитробензола (C_1 = 100 мг/дм^3), вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем водой до метки, тщательно перемешивают. Готовят непосредственно перед применением.

10.3.4 Для приготовления раствора нитробензола C_3 для градуировки (C_3 = 1 мг/дм^3) берут 1см^3 исходного раствора нитробензола (C_1 = 100 мг/дм^3), вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем водой до метки, тщательно перемешивают. Готовят непосредственно перед применением.

Примечание – Для приготовления градуировочных растворов может быть использован ГСО нитробензола.

10.4 Установление градуировочной зависимости

Градуировочную характеристику, устанавливающую зависимость площади пика на хроматограмме от концентрации нитробензола, делают

на пяти сериях рабочих градуировочных растворов. Для градуировки используют шесть рабочих градуировочных растворов.

Рабочие градуировочные растворы нитробензола готовят разбавлением бидистиллированной водой промежуточных или исходных растворов в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$ непосредственно перед применением.

Для этого в каждую колбу вносят исходный или промежуточный раствор нитробензола в соответствии с таблицей 2, доводят объем до метки на колбе водой и перемешивают.

Т а б л и ц а 2 – Приготовление рабочих градуировочных растворов нитробензола

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5
Объем исходного раствора для градуировки C_1=100 мг/$дм^3$($см^3$)	-	-	-	-	-
Объем раствора для градуировки C_2=10 мг/$дм^3$ ($см^3$)	-	-	0,5	1	5
Объем раствора для градуировки C_3 =1 мг/$дм^3$ ($см^3$)	0,5	1	-	-	-
Массовая концентрация нитробензола в градуировочном растворе, мг/$дм^3$	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5

Перед проведением анализа pH каждого градуировочного раствора доводят до 10–10,5 с помощью 0,1 н гидроокиси натрия, затем переносят раствор в делительную воронку, добавляют 1 $см^3$ экстрагента и в течение 10 мин экстрагируют нитробензол, плавно переворачивая воронку. Затем

воронку закрепляют в штатив и оставляют на 20 мин для расслоения фаз. Органическую фазу собирают в мерную пробирку, а водную повторно экстрагируют 1 см³ экстрагента. К объединенному экстракту прибавляют безводный сульфат натрия и оставляют на 20 мин, периодически встряхивая, затем фильтруют экстракт в чистую сухую пробирку.

Градуировка хроматографической системы проводится по рабочим градуировочным растворам, приготовленным по 10.3, в линейном диапазоне детектора с построением градуировочной характеристики (ГХ) нитробензола. Хроматографируют градуировочные растворы в порядке возрастания массовых концентраций.

На полученных хроматограммах идентифицируют пики нитробензола и устанавливают соответствующие им времена удерживания.

Измеренные площади пика, времена удерживания, массовые концентрации градуировочных растворов заносят в компьютерную базу данных для построения градуировочных зависимостей и последующих количественных расчетов. Градуировочные характеристики вычисляются автоматически.

С помощью программного модуля градуировки управляющей программы по трем сериям шести градуировочных образцов, используя метод наименьших квадратов, строят градуировочную характеристику, проходящую через начало координат, в виде зависимости значений площади пика на хроматограмме от массовой концентрации нитробензола в градуировочном растворе. В процессе обработки данных фиксируют значение коэффициента линейной корреляции. Градуировка признается удовлетворительной, если значение коэффициента линейной корреляции не менее 0,98.

Устанавливают градуировочный коэффициент b, получаемый в виде отношения значений площади пика к массовой концентрации нитробензола

$$b = \frac{S_{cm}}{C_{cm}}, \qquad (1)$$

где C_{cm} – массовая концентрация нитробензола, мг/дм³;

S_{cm} – значение площади нитробензола, выраженное в условных единицах абсорбции (поглощения).

Получают градуировочный график, описываемый уравнением

$$C = K \cdot A, \qquad (2)$$

где K=1/b (b – коэффициент уравнения регрессии рассчитывается методом наименьших квадратов, который используется при вычислении результатов по формуле (3);

C – концентрация нитробензола в градуировочных растворах, мг/дм^3;

A – соответствующие площади пиков на хроматограммах градуировочных растворов.

10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику проверяют не реже одного раза в шесть месяцев, а также при смене партии реактивов, замене колонок, после ремонта прибора.

Проверку стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед анализом серии проб по результатам хроматографирования одного из градуировочных растворов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное значение концентрации отличается от аттестованного значения не более чем на 0,5Δ.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение этого градуировочного 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 других градуировочных растворов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении отклонения

результата от градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

Контроль стабильности времени удерживания нитробензола проводится по хроматограммам градуировочного раствора в соответствии с 10.4, который анализируют в течение рабочего дня 2–3 раза, чередуя с анализом рабочих проб. При этом отклонение времени удерживания ($t \pm \Delta t$) от первоначального не должно превышать 5 % от установленного норматива контроля стабильности градуировочной характеристики.

11 Выполнение измерений

11.1 Экстракция

Перед проведением анализа отмеряют мерным цилиндром 100 $см^3$ не фильтрованной пробы воды, доводят до pH 10–10,5 с помощью 0,1 н раствора гидроксида натрия, затем переносят раствор в делительную воронку, добавляют 1 $см^3$ экстрагента и в течение 10 мин экстрагируют нитробензол, плавно переворачивая воронку. Затем воронку закрепляют в штатив и оставляют на 20 мин для расслоения фаз. Органическую фазу собирают в мерную пробирку, а водную повторно экстрагируют 1 $см^3$ экстрагента. К объединенному экстракту прибавляют безводный сульфат натрия и оставляют на 20 мин, периодически встряхивая, затем фильтруют экстракт в чистую сухую пробирку.

Примечание – Можно проводить однократную экстракцию 2 мл раствора гептана с изопропанолом в течение 20 минут при условии, если градуировочная характеристика определялась при этом виде экстракции.

11.2 Анализ пробы

Полученную пробу экстракта вводят в жидкостной хроматограф и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в 8.2.

В хроматограф вводят 0,02 $см^3$ (20 мкл) экстракта пробы, используя дозирующую петлю. Регистрируют отклик детектора в виде площади пика. Если полученное значение площади пика превышает значение области градуировки, экстракт разбавляют и вновь анализируют.

Идентификацию компонента пробы проводят путем сравнения времени удерживания на хроматограмме пробы с временем удерживания нитробензола на хроматограмме градуировочного раствора. Если время удерживания соединения соответствует времени удерживания градуировочного раствора (стандартного соединения), то идентификация считается положительной. Ширина окна времени удерживания, использованного для проведения идентификации, основывается на измерении действительных изменений времени удерживания стандартов в ходе дня.

11.3 Определение концентрации нитробензола

При обработке данных на базе персонального компьютера с программным обеспечением по градуировочной характеристике определяют концентрацию нитробензола в пробе воды.

12 Обработка результатов измерений

Расчет результатов параллельных определений концентрации нитробензола X_i, мг/$дм^3$, выполняют по градуировочной характеристике с учетом концентрирования и потерь при пробоподготовке по формуле:

$$X_i = K \cdot A_i, \quad (3)$$

где X_i – концентрация нитробензола в воде (мг/дм^3), определенная программой по градуировочной характеристике, с учетом потерь при пробоподготовке;

A_i – площадь пика нитробензола на хроматограмме.

За результат измерений (X) принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений (X_i):

$$X = 0{,}5(\sum_{i=1}^{2} X_i), \quad (4)$$

если выполняется условие приемлемости результатов в условиях повторяемости (3)

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r, \quad (5)$$

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

r – значение предела повторяемости (таблица 3).

Т а б л и ц а 3 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности Р=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации нитробензола, X, мг/дм^3	Относительное значение предела повторяемости для двух результатов измерений, r, %	Относительное значение предела воспроизводимости для двух результатов измерений, R, %
От 0,005 до 0,5 включ.	25	45

13 Оформление результатов измерений

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование при Р = 0,95, представляют в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, \quad (6)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов *n* определений, признанных приемлемыми (раздел 12);

$\pm\Delta$ – границы абсолютной погрешности методики, мг/дм^3 (значения границы относительной погрешности методики ± δ, %, приведены в таблице 1).

В случае, если содержание компонента менее нижней границы диапазона измерений, производят следующую запись в журнале (при объеме пробы 0,1 дм^3): «массовая концентрация нитробензола менее 0,005 мг/дм^3».

14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

14.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

14.1.1 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой анализа при проведении оценки приемлемости в соответствии с разделом 12. При

превышении норматива оперативного контроля повторяемости эксперимент повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

14.2 Оперативный контроль погрешности процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок выполняют следующим образом:

14.2.1 Образцами для контроля являются реальные пробы воды, к которым делаются добавки измеряемых веществ в виде раствора. Отбирается удвоенный объем пробы воды и проба делится на две части, в одну из которых вводится добавка, приготовленная на основе ГСО, таким образом, чтобы содержание определяемых веществ увеличилось по сравнению с исходным, на 50–150 % так, чтобы концентрация в пробе не выходила за верхний диапазон. Каждую пробу анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – $C_{исх.}$ и рабочей пробы и с добавкой – C'. Результаты анализа исходной рабочей пробы и пробы с добавкой получают в условиях внутрилабораторной прецизионности.

14.2.2 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

14.2.3 Результат контрольной процедуры $K_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| \bar{X}' - \bar{X} - C \right|, \qquad (7)$$

где $\bar{X}'$ – результат контрольного измерения массовой концентрации нитробензола в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

$\bar{X}$ – результат контрольного измерения массовой концентрации нитробензола в рабочей пробе, мг/дм^3;

C – величина добавки, мг/дм^3.

14.2.4 Норматив контроля K, мг/дм^3, рассчитывают по формуле:

$$K = 0{,}8 \cdot \sqrt{(\Delta_{X'})^2 + (\Delta_X)^2}\ , \qquad (8)$$

где $\Delta_{X'}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации нитробензола в пробе с добавкой, мг/дм^3;

Δ_X – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации нитробензола в рабочей пробе, мг/дм^3.

14.2.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| K_к | \le K\ , \qquad (9)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (9) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (9) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.2.6 Периодичность оперативного контроля процедуры анализа и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R (см. таблицу 3). При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Примечание – Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

16 Затраты времени на проведение анализа

Для проведения одного анализа воды требуется на пробоподготовку 3 чел/ч, на проведение определения и вычисления –1 чел/ч.

Для проведения анализа серии из 10 проб воды требуется для пробоподготовки 10 чел/ч, на проведение определения и вычисления – 6,5 чел/ч.

Расчет проведен с учетом проверки стабильности градуировочной характеристики перед серией анализов.

Ключевые слова: вода поверхностная, массовая концентрация, нитробензол, методика измерений, метод высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

Государственное учреждение
«Научно-производственное объединение «Тайфун»
(ГУ «НПО «Тайфун»)
249038, г. Обнинск Калужской обл., ул. Победы, 4
Телефон (48439) 4-42-01, факс (48439) 4-09-10

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений
№ 18.25 – 2010

Методика измерений массовой концентрации нитробензола в поверхностных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии,
разработанная **Государственным учреждением «Хабаровский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды с функциями регионального специализированного метеорологического центра всемирной службы погоды» (ГУ «Хабаровский ЦГМС-РСМЦ»), Ленина ул., 18, Хабаровск, 680673 и**
Государственным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ГУ «НПО «Тайфун»), Победы ул.,4, Обнинск Калужской обл., 249038,
предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в
РД 52.18.749 –2010 «МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИТРОБЕНЗОЛА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии»:

- аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009;
- общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения в соответствии с ГОСТ 17.1.3.13-86;
- правила контроля качества воды водоемов и водотоков в соответствии с ГОСТ 17.1.3.07-82.

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

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении

Генеральный директор **В.М. Шершаков**

МП

Приложение

к Свидетельству об аттестации методики (метода) измерений № 18.25–2010

Метрологические характеристики

РД 52.18.749 –2010 «МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НИТРОБЕНЗОЛА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии»

Погрешность измерений и её составляющих (значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности) приведены в таблице 1

Таблица 1

Наименование компонента	Диапазон измерений, X мг/дм³	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости), σ_r %	Показатель* воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение всех результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости), σ_R %	Показатель точности измерений (границы, в которых находится погрешность), при P=0,95, ±δ %
Нитробензол	От 0,005 до 0,5 включ.	9,0	16	32

* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P= 0,95 приведены в таблице 2

Таблица 2

Наименование компонента	Диапазон измерений, X мг/дм³	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений, r %	Предел воспроизводимости для двух результатов анализа, R %
Нитробензол	От 0,005 до 0,5 включ.	25	44

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

– контроль исполнителем процедуры проведения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

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

Главный метролог ГУ «НПО «Тайфун» **А.Ф. Ковалев**

М.П. 20.10.10

Подписано к печати 15.06.2011. Формат 60x84/16.
Печать офсетная. Печ. л. 2,3. Тираж 150 экз. Заказ № 16.
Отпечатано в ГУ «ВНИИГМИ-МЦД», г. Обнинск, ул. Королева, 6

gost.e-ecolog.ru