Аналитический центр контроля качества воды
АОЗТ "РОСА"

СОГЛАСОВАНО
Зам. директора УНИИМ
_____ И.Е.Добровинский
"23" декабря 1994 г.

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор АОЗТ "РОСА"
_____ Ж.Матчерэ
"22" декабря 1994 г.

СТАНДАРТ ПРЕДПРИЯТИЯ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ КАПРОЛАКТАМА В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

НДП 30.2:3.2-95

Дата введения 01.01.1995 г.

г. Москва

gost.e-ecolog.ru

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа проб природных и сточных вод для определения в них содержания капролактама в диапазоне концентраций от 0,5 до 5,0 мг/л.

Предельно допустимая концентрация составляет 1 мг/л.

Продолжительность анализа 40 мин.

Блок-схема анализа и физико-химические характеристики капролактама представлены в Приложениях 1 и 2.

1. НОРМЫ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика выполнения измерений обеспечивает выполнение измерений с погрешностью в диапазоне концентраций от 0,5 до 1,0 мг/л ± 26 %, от 1,0 до 5,0 мг/л - ± 20 % при доверительной вероятности 0,95.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

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

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ.

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

3.1. Средства измерений

3.1.1.Хроматограф газовый двухканальный " Vega Series" фирмы "Carlo Erba Instruments" в комплекте.

- Детектор пламенно-ионизационный Модель 6100-6300 (FID-40), чувствительность не менее 2,5 $*10^{-6}$ мг/с по ГОСТ 18950-73, снабженный керамической горелкой и термостатируемый в диапазоне температур от 50 до 450°С .
- Инжектор, термостатируемый в диапазоне температур от 50 до 450°С.
- Блок подготовки газов с регуляторами давления для газа-носителя до 500 кПа для газов, питающих детектор, до 300 кПа .
- Термостат с панелью управления ICV600, позволяющий проводить трехступенчатое программирование в диапазоне температур от 50 до 450°С со скоростью подъема температуры от 0 до 49,9°С/мин с точностью 0,1°С/мин.
- Колонка набивная стеклянная длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм заполнена насадкой состоящей из 10% карбовакса 20 М +3% КОН, нанесенных на хроматон WAW, зернением 60/80.

3.1.2. Электрометр EL-580 фирмы "Carlo Erba Instruments" с рабочим диапазоном от 0 до 10 А; максимальной чувствительностью 10^{-9}А, стабильностью показаний 0,02 % или лучше.

3.1.3. Весы электронные аналитические ER-182A с погрешностью взвешивания ± 0,3 мг

3.1.4. Микрошприц вместимостью 1 мкл фирмы "Hamilton".

3.1.5. Колбы мерные 2-100-2 и 2-500-2, ГОСТ 1770-74Е.

3.1.6. Пипетки 8-2-0,1; 4-2-2; 4-2-1; 6-2-5;7-2-10, ГОСТ 20292-74Е.

3.1.7. Цилиндр мерный 2-100 , ГОСТ 1770-74Е.

3.2. Вспомогательные устройства

3.2.1. Генератор водорода Elhygen C300 фирмы "Milton Roy" производительностью до 300 мл/мин, регулируемым давлением до 400 кПа и чистотой водорода более 99,99% или баллон со сжатым водородом по ГОСТ 3022-60.

3.2.2. Генератор азота "Nitrox" производительностью до 300 мл/мин или баллон со сжатым азотом по ГОСТ 9293-74.

3.2.3. Компрессор воздуха фирмы "Shimadzu" производительностью до 25 л/мин и давлением до 500 кПа или баллон со сжатым воздухом по ТУ 6-21-82.

3.2.4. Установка для получения ультрачистой воды Elga фирмы "ELGASTAT UHQ" производительностью 4 л/час или бидистиллятор стеклянный БС, ТУ 25-11.1592-81.

3.2.5. Интегратор DP700 фирмы "Carlo Erba Instruments", с объемом памяти 250 К, минимальной интегрируемой площадью пика 50 мВ*с, с возможностью управления параметрами интегрирования (методом интегрирования, началом и окончанием интегрирования и т.д.)

3.2.6. Шприцы однократного применения вместимостью 1,10,20 мл.

3.2.7. Стаканы вместимостью 50 мл, ГОСТ 25336-82.

3.3. Материалы

3.3.1. Хроматон WAW зернением 60/80 с нанесенными 10% Карбовакса 20М и 3% КОН.

3.3.2. Азот особой чистоты по ГОСТ 9293-74.

3.3.3. Водород по ГОСТ 3022-80.

3.3.4. Воздух по ТУ 6-21-82.

3.3.5. Патроны концентрирующие "Диапак С16" с эффективностью сорбции и десорбции анализируемого вещества не менее 93%.

3.3.6. Стекловата минеральная, ГОСТ 4640-84.

3.4. Реактивы

3.4.1. Капролактам "гарантированной степени чистоты" фирмы "Merc".

3.4.2. Вода бидистиллированная или ультрачистая, ГОСТ 4517-87.

3.4.3. Ацетон, чда, ГОСТ 2603-79.

3.4.4. Спирт этиловый, ГОСТ 18300-72.

Допускается применение других средств измерения и оборудования, метрологические характеристики которых не ниже вышеуказанных.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений концентраций капролактама соблюдают следующие требования безопасности: общие правила работы в химической лаборатории с электрооборудованием, легковоспламеняющимися и горючими жидкостями, едкими веществами, стеклянной посудой и газами под давлением согласно нормативным документам.

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, обученных методике подготовки пробы для хроматографического анализа.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия (ГОСТ 15150-69):

температура воздуха	20±10°С
атмосферное давление	84,0 - 106,0 кПа (630 - 800 мм рт.ст.)
влажность воздуха	не более 80% при температуре 25°С

7. ОТБОР ПРОБ

Отбор проб воды осуществляют в соответствии с Инструкцией НВН 33.5.3.01-85, ИСО 5667-10 и ГОСТ 17.1.5.05-85.

Для анализа отбирают не менее 0,1 л пробы. Срок хранения проб при температуре 4°С не менее 3-х суток.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка аппаратуры

Газовый хроматограф и интегратор готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации. В качестве газа-носителя используют азот. 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 условиях:

Скорость газа-носителя (азота)	40 мл/мин
Скорость потока воздуха	300 мл/мин
Скорость потока водорода	30 мл/мин
Температура испарителя	200°С
Температура колонки	190°С
Температура детектора	250°С
Скорость диаграммной ленты	0,25 см/мин
Объем вводимой пробы	1 мкл
Шкала электрометра	10^1
Аттенюация	4

8.2. Подготовка хроматографической колонки

Насадку для хроматографической колонки готовят из расчета 3% КОН и 10% карбовакса 20М. Для этого 0,55 г карбовакса 20М растворяют в 5 мл хлороформа, а 0,165 г гидроксида калия растворяют в 3 мл этанола. 5,5 г хроматона WAW 60/80 помещают в выпарительную чашку и заливают раствором щелочи в этаноле. Смесь осторожно перемешивают сначала при комнатной температуре, а затем на песчаной бане до полного удаления растворителя. Аналогичным образом на сухой сорбент с гидроксидом калия наносят карбовакс 20М. Приготовление насадки проводят в вытяжном шкафу.

Хроматографическую колонку заполняют готовой насадкой с помощью вакуумного насоса и вибратора, помещают в термостат хроматографа и,

предварительно сняв сопло и детектор, продувают ее азотом со скоростью 40 мл/мин в течение 14 часов по схеме: по 2 ч при температурах 60, 90, 120, 150°С и 6 ч при температуре 200°С. Затем колонку охлаждают, устанавливают сопло и детектор, с помощью пенного расходомера с ценой деления 0,1 мл выставляют требуемые расходы газов и выводят хроматограф на рабочий режим.

8.3. Подготовка концентрирующих патронов к анализу

Через патрон пропускают с помощью шприца по каплям сначала 3 мл ацетона, а затем 10 мл воды. Патроны закрывают заглушками и хранят до анализа не более суток.

Использованные патроны можно регенерировать не более 3 раз. Для этого через патрон необходимо пропустить 10 мл этанола и 10 мл бидистиллированной воды. Далее патроны кондиционируют как указано выше.

8.4. Приготовление аттестованных растворов

Основной раствор капролактама с концентрацией 10 мг/мл готовят в воде весовым способом. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 мл взвешивают 250 мг капролактама, растворяют в воде и доводят обьем до метки.

Основной раствор устойчив в течение 2 недель.

Рабочий градуировочный раствор с концентрацией 0,1 мг/мл готовят разбавлением основного раствора бидистиллированной водой. Для этого 1 мл основного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят обьем до метки.

Градуировочные растворы капролактама с концентрациями 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0 мг/л готовят разбавлением рабочего градуировочного раствора бидистиллированной водой. Для этого в 5 мерных колб вместимостью 100 мл отбирают соответственно 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0 мл рабочего градуировочного раствора и доводят обьем до метки.

Срок хранения растворов не более 7 суток.

8.5. Установление градуировочной характеристики

Интегратор устанавливают в режим измерения факторов отклика по методу абсолютной градуировки.

Градуировку хроматографа проводят в условиях выполнения измерений. Для этого 20 мл градуировочного раствора с помощью шприца пропускают через патроны "Диапак" со скоростью приблизительно 5 мл/мин. Остатки воды выдувают током воздуха и элюируют капролактам 1 мл ацетона. 1 мкл ацетонового элюата вводят в испаритель хроматографа при условиях, указанных в п.8.1.

Ацетоновый элюат хроматографируют трижды, рассчитывая каждый раз относительные градуировочные коэффициенты - факторы отклика RF (отношение площади пика к количеству компонента в стандартном растворе) для каждого компонента, полученные величины усредняют.

Процедуру градуировки повторяют для каждого из 5 градуировочных растворов. При этом получают по 5 значений факторов отклика RF, ~~для каждого компонента градуировочного раствора.~~ Эти значения усредняют и используют для программирования интегратора в качестве градуировочных коэффициентов.

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

Проверку градуировочной характеристики на одной из точек диапазона измеряемых концентраций проводят ежедневно.

Пример типичной хроматограммы капролактама представлен в Приложении 3.

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.

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

50 мл анализируемой воды фильтруют сначала через бумажный, а затем через мелкопористый фильтр. Затем 20 мл отфильрованной пробы пропускают с помощью шприца через патроны "Диапак" со скоростью приблизительно 5 мл/мин. Остатки воды выдувают током воздуха и элюируют капролактам 1 мл ацетона. В испаритель хроматографа вводят 1 мкл полученного ацетонового элюата.

Каждую пробу анализируют не менее трех раз. Капролактам 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 измерений необходимо учесть степень разбавления.

10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

$$C = M \times V_1 / V_2 \times V, \text{ (мг/л)},$$ где

C - концентрация капролактама в пробе, мг/л;
M - количество капролактама, найденное по градуировочному графику, мкг;
V_1 - общий объем ацетонового элюата, мл;
V_2 - хроматографируемый объем элюата, мл;
V - общий объем исходной пробы, мл.

11.ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений оформляются записью в журнале по форме, приведенной в таблице 1. В журнал заносятся усредненные результаты анализа двух параллельных определений с точностью:

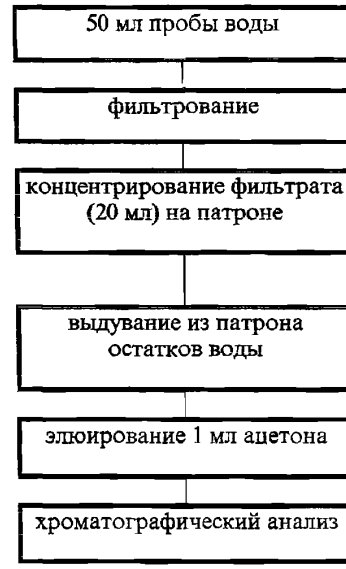
при концентрации от 0,1 мг/л до 1,0 мг/л - 0,01 мг/л;
при концентрации больше 1,0 мг/л - 0,1 мг/л.

Таблица 1

№№ п/п	Дата	№№ проб	Концентрация, мг/л	Подпись

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 (рекомендуемое)

Блок-схема определения капролактама



ПРИЛОЖЕНИЕ 2 (информационное)

КАПРОЛАКТАМ (лактам - аминокапроновой кислоты, 2-оксогексаметиленимин) Мол.масса 113,16. Бесцветные гигроскопичные кристаллы с температурой плавления 68,8°С, температурой кипения 262,5°С, удельным весом при 70°С 1,02 г/мл, n - 1,4790. Хорошо растворим в воде, этаноле, эфире, ацетоне и разбавленной серной кислоте.

Капролактам может присутствовать в сточных водах предприятий, синтезирующих или производящих полимерные материалы на основе капролактама, производящих мочевину, синтетический каучук, красители.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Инструкция по эксплуатации газового хроматографа Vega (Carlo Erba Instruments).

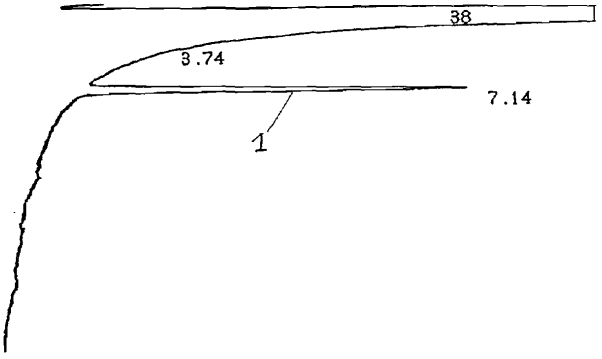
2. Инструкция по эксплуатации интегратора DP 700 (Carlo Erba Instruments).

3. *Дмитриев М.Т., Казнина Н.И. и др.* Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Справочник. М., "Химия", с.264, 1989.

4. *Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии. М.,"Мир", 1976.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3 (рекомендуемое).

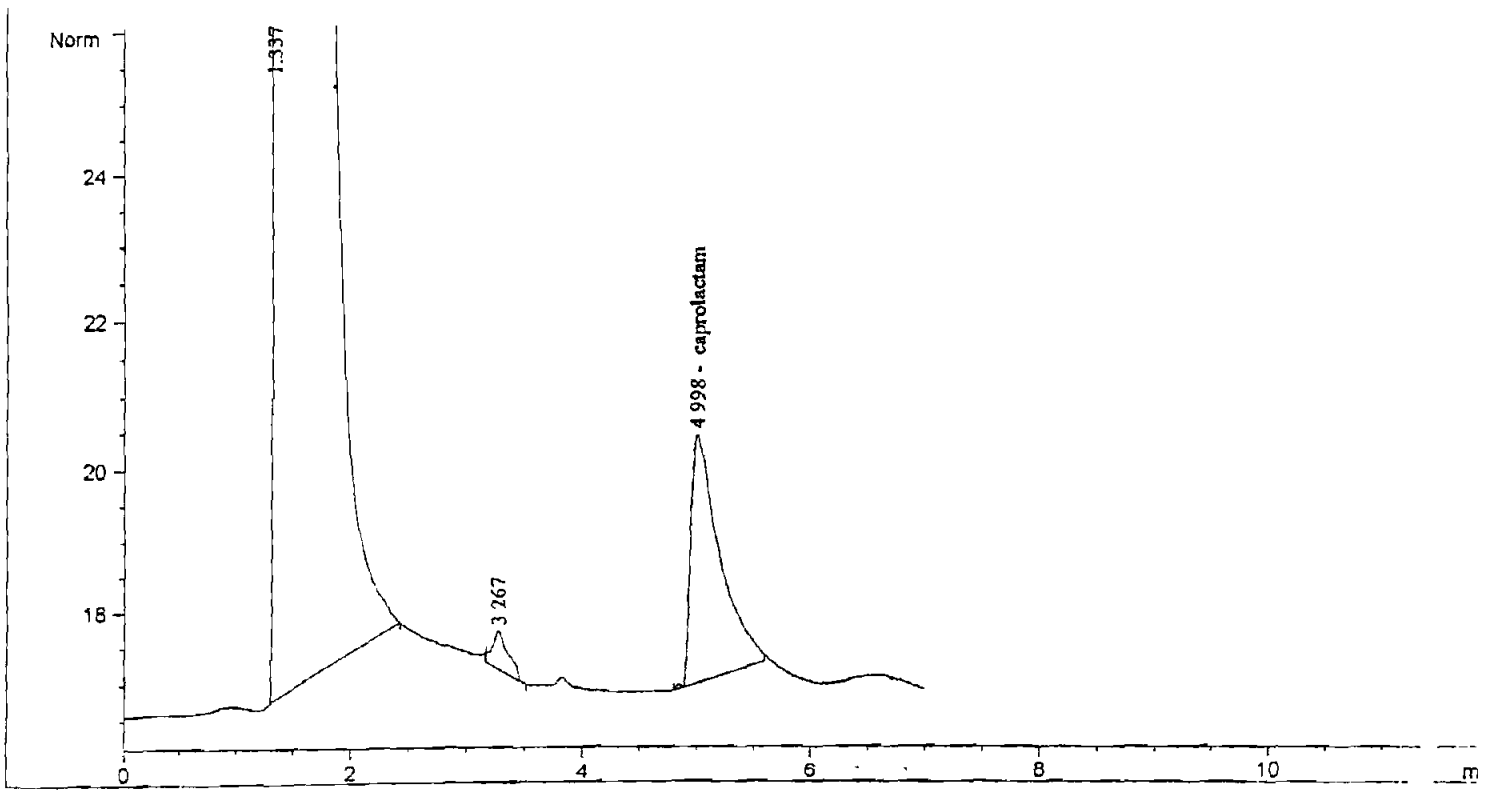
Пример типичной хроматограммы капролактама



1 - КАПРОЛАКТАМ

ПРИЛОЖЕНИЕ 3-А (рекомендуемое)

Пример типичной хроматограммы капролактама для капиллярной колонки



ПРИЛОЖЕНИЕ 4 (обязательное)

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

массовых концентраций капролактама в пробах природных и сточных вод газохроматографическим методом

ЗНАЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ

Методика количественного химического анализа обеспечивает с вероятностью P = 0.95 получение результатов анализа с погрешностью не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1

Значения характеристики погрешности

Диапазон анализи руемых содержаний, мг/дм3	Наименование метрологической характеристики		
	Характеристика погрешности, Δ, % (P=0.95)	Характеристика случайной сос тавляющей пог решности,σ, % (P=0.95)	Характеристика систематической составляющей по грешности, σ с, % (P=0.95)
от 0.5 до 1.0 вкл.	26	12	7
св.1.0 до 5.0 вкл.	20	9	5

КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ КХА

Оперативный контроль сходимости.

Образцами для контроля являются реальные пробы природных и сточных вод, отобранные в традиционных точках контроля состава вод. Объём отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объёму, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранный объём делят на две равные части и анализируют в точном соответствии с прописью методики по возможности в одинаковых условиях, получая два результата параллельных определений, которые не должны отличаться друг от друга на величину допускаемых расхождений между результатами параллельных определений (норматива оперативного контроля сходимости):

$(X1 - X2) =< d$, где

X1, X2 - результаты параллельных определений рабочей пробы;

d - допускаемые расхождения между результатами параллельных определений одной и той же пробы.

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

Значения норматива оперативного контроля сходимости (d) приведены в таблице 2.

Выбор значения d проводят по значениям X = (X1 + X2) / 2.

Примечание:

Перевод значений d из относительных единиц (%) в абсолютные (мг/дм3) осуществляют по формуле:

$$d = \frac{d\,(\%) * X}{100\,(\%)}, \text{ мг/дм3, где } \bar{X} = \frac{X1 + X2}{2}$$

Оперативный контроль воспроизводимости.

Образцами для контроля являются реальные пробы природных и сточных вод, отобранные в традиционных точках контроля состава вод. Объём отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объёму, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранный обьём делят на две равные части и анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т.е. получают два результата анализа в разных лабораториях или в одной, используя при этом разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов. Два результата анализа не должны отличаться друг от друга на величину допускаемых расхождений между результатами анализа:

$$/ X1 - X2 / =< D \text{ , где}$$

X1 - результат анализа рабочей пробы;

X2 - результат анализа этой же пробы, полученный в другой лаборатории или другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов;

D - допускаемые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы

Периодичность проведения оперативного контроля воспроизводимости - не реже одного раза в неделю. Допускаемые расхождения между результатами 2-х анализов приведены в таблице. Выбор значения D проводят по значениям

X = (X1 + X2) / 2.

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

Значения норматива оперативного контроля воспроизводимости (D) приведены в таблице 2.

Примечание:

Перевод значений D из относительных единиц (%) в абсолютные (мг/дм3) осуществляют по формуле:

$$D = \frac{D\,(\%) * \bar{X}}{100\,(\%)}, \text{ мг/дм3, где } \bar{X} = \frac{X1 + X2}{2}.$$

Оперативный контроль погрешности

Образцами для проведения оперативного контроля погрешности являются растворы, атестованные по процедуре приготовления и адекватные анализируемым пробам. Образцы для контроля анализируют в точном соответствии с прописью методики. Полученные результаты анализа массовой концентрации капролактама образце для контроля (X) не должны отличаться от приписанных массовых концентраций капролактама (C) в этих образцах на величину норматива оперативного контроля К, т.е. / X - C / < = К.

Значения К приведены в Таблице 2.

Примечание:

Перевод значений К из относительных единиц (%) в абсолютные (мг/дм3) осуществляют по формуле:

$$К = \frac{К(\%) * X}{100(\%)}, \text{ мг/дм3.}$$

Оперативный контроль погрешности обязательно проводят при смене партий реактивов .

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

Таблица 2

Значения нормативов оперативного контроля

Диапазон анализируе-мых содержаний, мг/дм3	Наименование метрологической характеристики		
	Норматив оперативного контроля погрешности К,% (P=0.90)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, % (P=0.95,m=2)	Норматив оперативного контроля сходимости d, % (P=0.95,n=2)
от 0.5 до 1.0вкл	22	33	22
св.1.0 до 5.0 вк	17	25	17

ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТА АНАЛИЗА

Результат количествеого анализа в документах , предусматривающих его использование , представляют в виде :

$X \pm \Delta$, мг/дм3 , P = 0.95 , где

Δ(мг/дм3) - значения характеристики погрешности, рассчитанные по формуле

$$\Delta = \frac{\Delta(\%)}{100(\%)} X, \text{ мг/дм3},$$

значения Δ приведены в таблице 1.

КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ ПРИ ВНЕДРЕНИИ

Образцами при внедрении методики в других лабораториях являются растворы, аттестованные по процедуре приготовления и адекватные по составу анализируемым пробам. Содержание определяемого компонента в образце для контроля должно находиться вблизи нижней границы диапазона анализируемых содержаний. Для каждого образца для контроля получают по 6 результатов анализа определяемого компонента. Полученные 6 результатов анализа обрабатывают следующим образом:

1. Рассчитывают среднее арифметическое значение и значение среднего квадратического отклонения по формулам:

$$\overline{Xcp} = \frac{X1 + \ldots + X6}{6}, \quad Sx = \sqrt{\frac{(X1 - Xcp)^2 + \ldots + (X6 - Xcp)^2}{5}};$$

2. Рассчитывают величину $Q = |Xcp - C|$, где C - аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля

4. Результаты внедрения методики признают удовлетворительными при выполнении следующих условий:

$$Sx = < K_в, \quad Q = < K_п, \text{ где}$$

Кв - норматив статистического контроля воспроизводимости;
Кп - норматив статистического контроля правильности.
Значения Кв и Кп приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения нормативов статистического контроля воспроизводимости и правильности

Диапазон анализируемых содержаний, мг/дм3	Норматив статистического контроля воспроизводимости, Кв % (P=0.95)	Норматив статистического контроля правильности, Кп , % (P=0.95)
от 0.5 до 1.0вкл	17	19

Примечание:
Перевод значений Кв и Кп из относительных единиц (%) в абсолютные (мг/дм3) осуществляют по формулам:

$$K_в = \frac{K_в(\%) * X}{100(\%)}, \text{ мг/дм3}, \quad K_п = \frac{K_п(\%) * X}{100(\%)}, \text{ мг/дм3}.$$

Выбор значений Кв и Кп проводят по среднему значению результата анализа анализируемого компонента в исходной рабочей пробе (Xcp).

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО ЗАКРЫТОГО ТИПА "РОСА"
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ

С В И Д Е Т Е Л Ь С Т В О N 4

о метрологической аттестации методики количественного химического анализа массовых концентраций капролактама в пробах природных и сточных вод газохроматографическим методом

На основании результатов метрологической аттестации методики, проведенной 21 декабря 1994 г., проект стандарта предприятия, регламентирующий аттестованную методику, рекомендуется к утверждению и допускается к применению в лаборатории АОЗТ "РОСА", занимающейся контролем состава проб питьевых, природных и сточных вод.

Данная методика допускается к применению в других лабораториях после проведения мероприятий по внедрению, регламентированных разделом стандарта предприятия "Контроль погрешности методики при внедрении"

Результаты метрологической аттестации методики КХА
Значения характеристики погрешности и её составляющих

Диапазон анализируемых содержаний, мг/дм3	Наименование метрологической характеристики		
	Характеристика погрешности, &, % (P=0.95)	Характеристика случайной составляющей погрешности, σ(&), % (P=0.95)	Характеристика систематической составляющей погрешности, &с, % (P=0.95)
от 0.5 до 1.0вкл	26	12	7
св.1.0 до 5.0 вк	20	9	5

Значения нормативов оперативного контроля

Диапазон анализируемых содержаний, мг/дм3	Наименование метрологической характеристики		
	Норматив оперативного контроля погрешности, К,% (P=0.90)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, % (P=0.95,m=2)	Норматив оперативного контроля сходимости, d, % (P=0.95,n=2)
от 0.5 до 1.0вкл	22	32	22
св.1.0 до 5.0 вк	17	25	17

Зам.директора по научной работе (УНИИМ) И.Е.Добровинский

Зав. лабораторией метрологического обеспечения КХА (УНИИМ) Е.И.Панева

Начальник сектора контроля качества АОЗТ "РОСА" А.В.Карташова

ПАСПОРТ

МСО 0055:1998

1 Общие сведения о МСО

Наименование МСО: стандартный образец состава раствора капролактама выпускается в соответствии с сертификатом № 132 от 10.10.2001г. об утверждении типа ДСЗУ.

Назначение МСО. МСО предназначен для градуировки аналитических приборов (фотоколориметров, спектрофотометров и др.) и контроля показателей точности измерений, выполняемых по МВИ содержания капролактама в водных средах.

Разработчик и изготовитель: Специальное конструкторско-технологическое бюро с опытным производством Физико-химического института им. А.В. Богатского НАН Украины.

2 Метрологические характеристики:

Аттестованная характеристика МСО - массовая концентрация капролактама, мг/см^3.

Аттестованное значение МСО - 1,00 мг/см^3.

Относительная погрешность аттестованного значения МСО не превосходит 1% с вероятностью 0,95.

Срок годности экземпляра МСО : 2 года.

3 **Дополнительные сведения.** ДСЗУ 022.32-96 признан в качестве Межгосударственного образца решением МГС от 27.05.1998 г. протокол № 13-1998, внесен в реестр МСО под № 0055:1998 и допускается к применению без ограничений в Республиках Азербайджан, Армения, Беларусь, Казахстан, Кыргызской, Таджикистан, Туркменистан, Узбекистан и Российской Федерации.

4 **Технические данные:** МСО выпускается в виде раствора капролактама в бидистиллированной воде, расфасованного в стеклянные ампулы вместимостью (6,5±0,5) см^3 по (5,5±0,5) см^3.

5 **Порядок применения:** Применять согласно инструкции, прилагаемой к паспорту.

6 **Комплект поставки:** Один экземпляр МСО, паспорт и инструкция по применению

7 **Свидетельство о приемке:** Дата выпуска партии МСО: марта 2007 г.

Контролер Ковальчук Л.И.

8 **Условия транспортирования и хранения:** Хранить образцы следует в закрытой упаковке, в сухом помещении, при температуре не ниже 0°С.

Транспортировать в посылочных ящиках или других видах тары, обеспечивающих сохранность груза, с соблюдением требований, предъявляемых к перевозке стеклотары.

9 **Гарантийные обязательства:** Изготовитель гарантирует соответствие метрологических характеристик МСО требованиям раздела 2 Паспорта при соблюдении условий транспортирования, хранения и применения.

10 **Приложение:** Инструкция по применению

Директор СКТБ с ОП ФХИ им. А.В. Богатского НАН Украины Е.К.Малиновский

УТВЕРЖДАЮ
Директор Специального
конструкторского-технологического
бюро с опытным производством
ФХИ НАН Украины
Е.К.Малиновский
Июнь 2001 г

ПРИЛОЖЕНИЕ К ПАСПОРТУ

ИНСТРУКЦИЯ
по применению Межгосударственного стандартного образца состава раствора капролактама

Назначение МСО. Стандартный образец состава раствора капролактама предназначен для градуировки фотоколориметров, спектрофотометров и др. средств измерительной техники, метрологической аттестации методик выполнения измерений, контроля погрешности измерений, выполняемых по МВИ содержания капролактама в водных средах.

Общие указания. МСО состава раствора капролактама представляет собой раствор капролактама в бидистиллированной воде, расфасованный в стеклянные ампулы вместимостью (6,5±0,5) $см^3$ по (5,5±0,5) $см^3$.

Перед использованием МСО необходимо проверить упаковку, наличие маркировки и этикеток путем внешнего осмотра, а также соответствие номера партии в паспорте и на этикетке ампулы. Упаковка должна быть герметичной, не иметь повреждений При повреждении ампул, отсутствии этикетки и маркировки, не соответствии номера партии в паспорте и на этикетке МСО не могут быть использованы.

С целью предохранения от повреждения ампулы упакованы в коробки из картона или пенополистирола.

Указание мер безопасности При использовании стандартных образцов следует руководствоваться требованиями безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1 005-88 и ГОСТ 12 1 007-76 Отходы, которые могут оказывать вредное воздействие на работающих и окружающую среду, должны быть обезврежены соответствующим образом

Исполнители должны быть проинструктированы о мерах предосторожности при работе с химическими веществами согласно ГОСТ 12.0.004-79.

Подготовка к применению.

Подготовка стандартного образца к применению заключается в приготовлении из него аттестованных смесей объемным методом

Для приготовления растворов рекомендуется применять следующие средства измерений и реактивы:

- колбы мерные 2-го класса с притертой пробкой по ГОСТ 1770-74;
- пипетки градуированные 2-го класса по ГОСТ 29227-91;
- бидистиллированная вода по ТУ 6-09-2502-77.

Приготовление растворов следует осуществлять при температуре окружающего воздуха (20±5)°С. Перед вскрытием ампула со стандартным образцом должна быть выдержана при данной температуре не менее 2 часов. В процессе приготовления и применения растворов не допускается изменение температуры окружающей среды более, чем на 2°С.

Вскрыть ампулу, перелить содержимое в чистый сухой химический стакан Из стакана пипеткой отобрать нужный объём раствора, перенести его в мерную колбу и довести объём до метки растворителем в соответствии с требованиями МВИ. Растворы с массовой концентрацией 50 мкг/$см^3$ и выше хранят в течение 1-го месяца в холодильнике в колбах с притертыми пробками. Растворы меньшей концентрации готовят в день употребления. Оставшийся раствор МСО хранению не подлежит

Значение массовой концентрации капролактама в аттестованных смесях и её погрешность следует рассчитывать в соответствии с РМГ 60-2003 «ГСИ Смеси аттестованные. Общие требования к разработке»

Порядок применения

Градуировку средств измерений проводят в соответствии с рекомендациями, изложенными в НД на СИ, РМГ 54-2002 «ГСИ. Характеристики градуировочных средств измерений состава и свойств веществ и материалов Методика выполнения измерений с применением СО».

Аттестацию МВИ проводят в соответствии с требованиями, изложенными в НД на МВИ, РМГ 61-2003 «ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки».

Контроль погрешности измерений выполняют в соответствии с требованиями, изложенными в НД на МВИ, МИ 2335-95 «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа»

Условия хранения и транспортирования. Хранить образцы следует в закрытой упаковке, в сухом помещении, при температуре не ниже 0°С.

Транспортировать в посылочных ящиках или других видах тары, обеспечивающих сохранность груза, с соблюдением требований, предъявляемых к перевозке стеклотары.

Зав отделом стандартных образцов Л.И Ковальчук
Разработчик и изготовитель МСО СКТБ с ОП ФХИ НАН Украины.
65011, г.Одесса, ул.Пушкинская, 37.

УТВЕРЖДАЮ

Зам. Генерального директора ЗАО "РОСА"



А.В.ДЬЯЧКОВ

"13" апреля 1999 г.

ЛИСТ ИЗМЕНЕНИЙ И ДОПОЛНЕНИЙ

№ 1

Отдел:	Физико-химических методов анализа
Сектор.	Хроматографии
Шифр НД на МВИ.	ПНД 30.2 3.2-95
Наименование НД на МВИ.	Методика выполнения измерений концентраций капролактама в природных и сточных водах методом ГХ.

Вносимые изменения:

п.3.1.1 «Средства измерений» изменить модель хроматографа «Vega Series» фирмы «Carlo Erba Instruments» на «газовый двухканальный HP 6890 фирмы «Hewlett Packard» или любой другой в комплекте».

п.3 1.1. «Средства измерений» фразу «Колонка набивная стеклянная длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная насадкой, состоящей из 10% карбовакса 20 М + 3% КОН, нанесенных на хроматон WAW, зернением 60/80» дополнить «или колонка хроматографическая капиллярная кварцевая с фазой 5% метилфенилсиликона длиной 30 м, внутренним диаметром 0,33 мм, толщиной пленки 0,25 мкм».

п 3.1. «Средства измерений» дополнить п.3.1 4 «Микрошприцы вместимостью 10 мкл фирмы «Hewlett Packard».

п.3.2.2. «Материалы» дополнить «или гелий сжатый по ТУ 51-940».

п 8 1. «Подготовка аппаратуры» дополнить третьим абзацем «или

Скорость газа-носителя (гелия)	33 мл/мин
Скорость потока воздуха	400 мл/мин
Скорость потока водорода	30 мл/мин
Температура испарителя	220°С
Температура колонки	120°С
Температура детектора	270°С
Объем вводимой пробы	2 мкл»

п.8.2. «Подготовка хроматографической колонки» дополнить вторым абзацем «Капиллярную колонку с неподвижной фазой 5% метилфенилсиликона кондиционируют при температуре 250°С в течение 24 часов в токе газа-носителя, предварительно отсоединив от хроматографа детектор и сопло. Завершив кондиционирование, колонку охлаждают, подсоединяют сопло с детектором и выводят хроматограф на рабочий режим »

п 8 5 «Установление градуировочной характеристики» последний абзац заменить на «Примеры типичных хроматограмм капролактама представлены в Приложениях 3 и 3-А».

ЛИТЕРАТУРА дополнить «5. Инструкция по эксплуатации газового хроматографа HP 6890 фирмы Hewlett Packard»

ПРИЛОЖЕНИЕ 3 дополнить ПРИЛОЖЕНИЕ 3-А «Пример типичной хроматограммы для капиллярной колонки».

Начальник отдела физ. – хим.методов анализа

_____ **А.В.ЧАМАЕВ**

"21" апреля 199 9 г.

Начальник отдела контроля качества

_____ **А.В.КАРТАШОВА**

"23" апреля 199 9 г.

УТВЕРЖДАЮ

Зам. Генерального директора ЗАО "РОСА"

_____ **А.В.ЧАМАЕВ**

"23" декабря 199 9 г.

ЛИСТ ИЗМЕНЕНИЙ И ДОПОЛНЕНИЙ

№ 2

Отдел:	Физико-химических методов анализа
Сектор:	Хроматографии
Шифр НД на МВИ:	НДП 30.2:3.2-95
Наименование НД на МВИ:	Методика выполнения измерений концентраций капролактама в природных и сточных водах методом ГХ.

Вносимые изменения:

Введение (стр. 2) — 1-й абзац изложить в следующей редакции: "Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа проб природных и сточных вод для определения в них содержания капролактама в диапазоне концентраций от 0,1 до 5,0 мг/л.

п.1. (разд. "Нормы точности измерений") — изложить в следующей редакции: "Методика выполнения измерений обеспечивает выполнение измерений с погрешностью в диапазоне концентраций от 0,1 до 1,0 мг/л ± 26%, от 1,0 до 5,0 мг/л ± 20% при доверительной вероятности 0,95.

п.8.4. (разд. "Приготовление аттестованных растворов") — 4-й абзац изложить в следующей редакции: "Градуировочные растворы капролактама с концентрациями 0.1; 0.3; 0.5; 1.0; 3.0; 5.0 мг/л готовят разбавлением рабочего градуировочного раствора бидистиллированной водой. Для этого в 6 мерных колб вместимостью 100 мл отбирают соответственно 0.1; 0.3; 0.5; 1.0; 3.0; 5.0 мл рабочего градуировочного раствора и доводят объем до метки".

п.8.5 (разд. "Установление градуировочной характеристики") — 4-й абзац изложить в следующей редакции: "Процедуру градуировки повторяют для каждого из 6

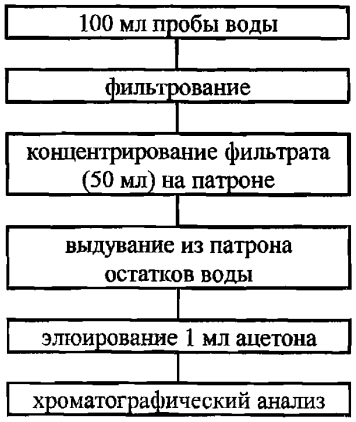
градуировочных растворов. При этом получают по 6 значений факторов отклика RF".

п.9.2 (разд. "Подготовка пробы и выполнение измерений") —изложить в следующей редакции:

100 мл анализируемой воды фильтруют сначала через бумажный фильтр, а затем через мелкопористый фильтр. Затем 50 мл отфильтрованной пробы пропускают с помощью шприца через патроны "Диапак" со скоростью приблизительно 5 мл/мин. Остатки воды выдувают током воздуха и элюируют 1 мл ацетона. В испаритель хроматографа вводят 2 мкл полученного ацетонового элюата".

Капролактам 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 измерений необходимо учесть степень разбавления.

Блок-схему анализа (Приложение 1) заменить на:



Начальник сектора хроматографии **Начальник отдела контроля качества**

Страхова **Н.М.СТРАХОВА** Карташова **А.В.КАРТАШОВА**

"22" декабря 199 9 г. "22" декабря 199 9 г.

УТВЕРЖДАЮ

Зам. генерального директора ЗАО "РОСА"

_____ **А.В.ЧАМАЕВ**

"23" декабря 199 9 г.

АКТ

выполнения экспериментальных исследований

Отдел:	Физико-химических методов анализа
Сектор:	Хроматография
Шифр НД на МВИ:	НДП 30.2:3.2-95
Наименование НД на МВИ:	Методика выполнения измерений концентраций капролактама в природных и сточных водах.
Цель проведения исследований:	Расширение диапазона измеряемых концентраций капролактама в области нижней точки диапазона.

Выполненные работы: Доработка методики и оценка погрешности измерений в расширяемом диапазоне. Данные получены с использованием природной и сточной воды.

Результаты экспериментальных исследований:

№ п/п	Концентрация исходная, мг/дм^3	Концентрация измеренная, мг/дм^3	Погрешность, %
1	0,1	0,11	+10
2	0,1	0,09	–10
3	0,1	0,08	–20
4	0,1	0,09	–10
5	0,1	0,09	–10
6	0,1	0.10	0
7	0,1	0 11	+10
8	0,1	0.12	+20
9	0,1	0.09	–10
10	0,1	0,10	0
11	0,1	0,09	–10
12	0,1	0,09	–10
13	0,1	0,11	+10
14	0,1	0,11	+10
15	0,1	0,09	–10
16	0,1	0,09	–10
17	0.2	0,19	–5
18	0 2	0.25	+25
19	0.2	0 18	–10
20	0 2	0 18	–10
21	0.3	0.3	0
22	0.3	0.36	+20
23	0.3	0.32	+7

24	0.3	0.28	−7
25	0.3	0 28	−7
26	0.3	0.32	+7
27	0.3	0.28	−7
28	0.3	0.28	−7
29	0 3	0.34	+13
30	0.4	0 47	+18
31	0.4	0.42	+5
32	0.4	0 34	+13
33	0 4	0.38	−5
34	0 4	0.42	+5
35	0.5	0 45	−10
36	0.5	0.46	−8
37	0.5	0 53	+6
38	0 5	0.49	−2
39	0.5	0.55	+10
40	1.0	1.1	+10
41	1 0	1 1	+10
42	1.0	0 9	−10
43	1.0	0.9	−10
44	2.0	1 9	−5
45	2.0	2.0	0
46	2.0	2.1	+5
47	2 0	1 9	−5
48	3 0	2.8	−7
49	3.0	3 3	+10
50	3 0	2.9	−3
51	3.0	3.5	+17
52	4.0	3.6	−10
53	4.0	3.8	−5
54	4.0	4 1	+3
55	4 0	4.6	+15
56	5.0	5.2	+4
57	5.0	5.0	0
58	5.0	4.6	−8
59	5 0	5.3	+6

Заключение: Погрешность измерений не превышает 26% во всем диапазоне измеряемых концентраций, включая расширяемую область (0,1 — 0,5 мг/л).

Начальник сектора хроматографии

Страхова **Н.М.СТРАХОВА**

"22" декабря 199 9 г.

Начальник отдела контроля качества

Карташ **А.В.КАРТАШОВА**

"22" декабря 199 9 г.

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ЗАО "РОСА"

А.В.ЧАМАЕВ

2000 г.

ЛИСТ ИЗМЕНЕНИЙ И ДОПОЛНЕНИЙ

№ 3

Отдел:	Физико-химических методов анализа
Сектор:	Хроматографии
Шифр НД на МВИ:	НДП 30.2:3.2-95
Наименование НД на МВИ:	Методика выполнения измерений концентраций капролактама в природных и сточных водах методом ГХ.

Вносимые изменения:

п.3.1.1. (разд. "Средства измерений") — дополнить:
- или колонка хроматографическая капиллярная кварцевая с фазой Free Fatty Acid Phase (FFAP) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщиной слоя 1 мкм.

п.3.1.4. (разд. "Средства измерений") — заменить на:
- Микрошприцы вместимостью 1, 100 и 500 мкл фирмы "Hamilton".

п.3 1.5. (разд. "Средства измерений") — заменить на:
- Колбы мерные вместимостью 100 и 200 мл, ГОСТ 1770, класс точности 2.

п.3.4.1. (разд. "Средства измерений") — заменить на:
- Стандартный образец (ГСО) капролактама в виде раствора в воде с концентрацией 1 мг/мл с относительной погрешностью аттестованного значения не более 4 %.

п.8.1. (разд. "Подготовка к выполнению измерений") — дополнить:
- или (для колонки FFAP)

Скорость газа-носителя (водорода)	10 мл/мин
Скорость потока воздуха	200 мл/мин
Скорость потока водорода	20 мл/мин
Температура испарителя	200 °С
Температура колонки	170 °С
Температура детектора	230 °С
Скорость диаграммной ленты	0,25 см/мин
Объем вводимой пробы	5 мкл
Делитель потока	10:6
Шкала электрометра	2^0
Аттенюация	8

п.8.4. (разд "Подготовка к выполнению измерений") — изложить в следующей редакции:
- В качестве основного раствора используют ГСО с концентрацией 1 мг/см^3

Основной раствор устойчив в течение 1 месяца.

Градуировочные растворы капролактама с концентрациями 0,1–0,25–0,5–1,0–3 мг/л готовят разбавлением основного раствора. Для этого в 6 мерных колб вместимостью 200 $см^3$ с помощью микрошприца или пипетки отбирают соответственно 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 и 0,6 мл рабочего градуировочного раствора и доводят обьем раствора до метки дистиллированной водой.

Срок хранения растворов не более 7 суток.

Начальник отдела физ.-хим. методов анализа
_____ **Н.К.КУЦЕВА**
"23" ноября **2000 г.**

Начальник отдела контроля качества
_____ **А.В.КАРТАШОВА**
"27" ноября **2000 г.**

Начальник сектора хроматографии
Страхова **Н.М.Страхова**
"23" ноября **2000 г.**

gost.e-ecolog.ru