МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»



_____ Г.М. Цветков

_____ 2003 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

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

ПНД Ф 14.1:2:4.191-03

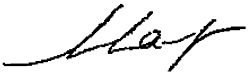
Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2003 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» и начальником отдела сертификации, метрологии и стандартизации Министерства природных ресурсов Российской Федерации.

Зам. директора ФГУ «ЦЭКА» – главный метролог  К.И. Машкович

Разработчик:

Аналитический центр контроля «РОСА»
Адрес:119797, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7
Телефон: (095) 439-52-13
Факс: (095) 435-13-00

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает газохроматографическую методику количественного химического анализа проб питьевых, природных и сточных вод для определения в них содержания гидразина в диапазоне концентраций от 0,005 до 0,20 мг/дм^3. При концентрациях выше 0,20 мг/дм^3 определение гидразина возможно при разбавлении экстракта, но не более чем в 100 раз.

1 ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Таблица 1

Характеристики погрешности измерений

Диапазон анализируемых содержаний, мг/дм^3	Наименование метрологической характеристики		
	Характеристика погрешности, δ, % (P=0,95)	Характеристика случайной составляющей погрешности, $\sigma(\delta)$, % (P=0,95)	Характеристика систематической составляющей погрешности, δ_c % (P=0,95)
от 0,005 до 0,05 вкл.	40	20	8
св. 0,05 до 0,2 вкл.	32	16	6

2 ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод измерения концентрации гидразина основан на взаимодействии гидразина с бензальдегидом с образованием бензалазина, экстракции полученного продукта реакции гексаном, концентрирования экстракта на ротационном испарителе и газохроматографическом определении бензалазина с ис-

пользованием пламенно-ионизационного детектора и капиллярной колонки. Дополнительные сведения и блок-схема анализа представлены в Приложениях 1 и 2.

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1 Средства измерений и вспомогательное оборудование

- Хроматограф газовый в следующей комплектации:
- Детектор пламенно-ионизационный (ПИД), чувствительностью не менее $1 \cdot 10^{-8}$ г/с (по углероду), с термостатом, обеспечивающим термостатирование при температурах 270–300 °С.
- Инжектор с делителем потока газа-носителя или без делителя потока газа-носителя (splitless) с термостатом, обеспечивающим термостатирование при температуре 200–250 °С.
- Термостат, позволяющий проводить программирование в диапазоне температур от 90° до 250°С со скоростью подъема температуры 6 °С/мин и 30 °С/мин.
- Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая с фазой 5 %, фенил метил силиконом (или 100 % диметилполисилоксан) с длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной пленки 0,25 мкм, например, HP-5, DB-5 (или DB-1).
- Весы лабораторные например ВЛР-200 по ГОСТ 24104.
- Колбы мерные вместимостью 50 и 100 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.
- Мензурки вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.
- Пипетки градуированные вместимостью 1, 5 и 10 $см^3$ по ГОСТ 29227, класс точности 2.
- Пробирки (исполнения 1) вместимостью 10 $см^3$ с ценой деления 0,1 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.
- Бидистиллятор стеклянный по ТУ 25-11.1592-81 или установка для получения деионизированной воды 2 степени чистоты по ИСО 3696.
-Воронки делительные ВД 3-500-29/32 и ВД-3-1000-29/32 по ГОСТ 25336.

- Воронки для фильтрования В-75-110 ХС по ГОСТ 25336.
- Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 25336.
- Колбы конические вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 25336.
- Система регистрации хроматографических данных (интегратор или компьютер с программным обеспечением).
- Принтер лазерный или струйный любой марки.
- Ротационный испаритель типа Rotavapor 114 фирмы BUCHI, Германия или любой другой, позволяющий регулировать температуру водяной бани в пределах от 30 до 100 °С и скорость вращения колбы для упаривания, снабженный водоструйным насосом для создания умеренного вакуума.
- Установка для перегонки органических растворителей (гексана), состоящая из круглодонной колбы вместимостью 1 $дм^3$, дефлегматора длиной 30 см и диаметром 2 см, приемной колбы вместимостью 250 $см^3$, алонжа и водяной бани или колбонагревателя с температурой нагрева от 40 до 100 °С, снабженных регулятором температуры.
- Флаконы герметично закрывающиеся с завинчивающимися крышками вместимостью 2 $см^3$, снабженные прокладками с тефлоновым покрытием.
- Холодильник бытовой, обеспечивающий температуру 2–5 °С.
- Шкаф сушильный типа СНОЛ (Россия) по ТУ 16-681.032.

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

3.2 Материалы и реактивы

- Бумага индикаторная универсальная ПНД 50-975 (Хемапол, Прага, Чехия).
- Водород сжатый по ГОСТ 3022.
- Воздух сжатый по ТУ 6-21.
- Гелий сжатый по ТУ 51-940.
- Бензальдегид "для синтеза" фирмы Merck.

- Бидистиллированная или дистиллированная по ГОСТ 6709 или деионизированная вода по ИСО 3696 (2 степени чистоты).

- Гексан ч. по ТУ 6-09-3375, очищенный (см. п. 8.4.2).

- Гидразин солянокислый (гидразин гидрохлорид), ч.д.а. по ГОСТ 22159.

- Кислота серная концентрированная, ч. по ГОСТ 4204.

-Кислота хлороводородная (кислота соляная), стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 по ТУ 6-09-2540.

- Кислота хлороводородная (кислота соляная) концентрированная, х.ч. по ГОСТ 3118.

- Метанол, х.ч. по ГОСТ 6995.

-Натрий серноватистокислый (натрий тиосульфат) стандарт-титр 0,1 моль/дм^3, по ТУ 2642-001-07500602.

- Натрий сернокислый (натрий сульфат) безводный, х.ч. по ГОСТ 4166, очищенный (см п. 8.4.1).

- Натрий хлористый (натрий хлорид), х.ч. по ГОСТ 4233.

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

4 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

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

4.3 Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

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

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию инженера или техника-химика, владеющих методом

хроматографического анализа, знающих конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

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

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20±5) °С,
относительная влажность воздуха	не более 80 % при t = 25 °С,
частота переменного тока	(50±1) Гц,
напряжение в сети	(220±22) В.

7 ОТБОР ПРОБ ВОДЫ

7.1 Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб" и ГОСТ Р 51953-2000 "Отбор проб. Питьевая вода".

7.2 Отбор проб воды осуществляют в стеклянные флаконы с притертой пробкой или с пластиковой крышкой, флакон заполняют пробой воды до пробки. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 0,1 дм^3. Если в пробе присутствуют остатки хлора, пробу консервируют на месте отбора тиосульфатом натрия из расчета 80 мг на каждый литр пробы воды. Пробу анализируют в течение суток с момента отбора, если такой возможности нет, то пробу хранят в холодильнике при температуре 2–5 °С не более 3-х суток, добавив 0,5 см^3 концентрированной хлороводородной кислоты к 100 см^3 пробы воды.

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

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

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка аппаратуры

Газовый хроматограф готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации и выводят на режим при следующих условиях:

Для колонок HP-5 или DB-5:	
Температура детектора	270 °С
Температура инжектора	220 °С
Температура термостата колонок	
начальная	90 °С
конечная	180 °С
Скорость подъема температуры	6 °/мин
Расходы газов	
газа носителя	2 $см^3$/мин
водорода	30 $см^3$/мин
воздуха	400 $см^3$/мин
Коэффициент динамического деления потока в инжектор	4:1
Скорость потока поддувочного газа	33 $см^3$/мин
Объем хроматографируемой пробы	0,002 $см^3$
Для колонки DB-1	
Температура детектора	300 °С
Температура инжектора	220 °С
Температура термостата колонок	
начальная	110 °С
конечная	250 °С
Линейное программирование температуры	
скорость нагрева	6 °/мин до 180 °С
изотермический режим при	180 °С 11 мин
скорость нагрева	30 °/мин до 250 °С

Расход гелия (газ- носитель)	1-2 $см^3$/мин
азота (смешиваемый газ)	15-30 $см^3$/мин
Объем хроматографируемой пробы	0,002 $см^3$

8.2 Подготовка хроматографической колонки

Капиллярную колонку кондиционируют при температуре 250 °С в течение 24 часов в токе газа-носителя, предварительно отсоединив от детектора. После кондиционирования колонку охлаждают, подсоединяют к детектору и выводят хроматограф на рабочий режим.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Приготовление градуировочных растворов гидразина

Основной градуировочный раствор с концентрацией по гидразину 200 мг/$дм^3$ готовят следующим образом. В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают навеску 65 мг гидразина солянокислого (что соответствует 20 мг гидразина) и добавляют дистиллированную воду до метки.

Основной раствор гидразина можно хранить в герметично закрытой посуде в холодильнике при температуре 2–5 °С в течение 3-х дней.

Перед использованием основной раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Промежуточный градуировочный раствор гидразина с концентрацией 1 мг/$дм^3$ готовят непосредственно перед использованием из основного путем разбавления в 200 раз. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,5 $см^3$ основного раствора гидразина и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Градуировочные растворы гидразина с концентрациями 0,005–0,01–0,02–0,05–0,2 мг/$дм^3$ готовят из промежуточного раствора непосредственно перед проведением измерений. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ помещают последовательно 0,25–0,5–1,0–2,5–10 $см^3$ промежуточного раствора и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

8.3.2 Приготовление 3 об. % раствора бензальдегида в метаноле

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 15 см^3 бензальдегида и доводят объем раствора до метки метанолом. Полученный раствор стабилен при хранении в холодильнике при 2–5 °С в течение 1 недели.

8.3.3 Приготовление раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 1 моль/дм^3

Стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 хлороводородной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора при комнатной температуре 6 мес.

8.4 Подготовка реактивов

8.4.1 Очистка натрия сернокислого

Натрий сернокислый трижды промывают гексаном, отдувают гексан током воздуха и сушат в сушильном шкафу при температуре 105–120 °С в течение 6 час.

8.4.2 Очистка гексана

Гексан перегоняют с помощью установки (см. п 3.1), отбрасывая первую и последнюю порцию оттона. Проверку чистоты гексана осуществляют с помощью хроматографа. Для этого в коническую колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50 см^3 гексана и упаривают до объема ~ 3 см^3 на песчаной бане при температуре 65 °С в токе воздуха или азота. Остаток экстракта переносят в мерную пробирку вместимостью 10 см^3 и упаривают до конечного объема 1 см^3. Полученный экстракт анализируют в условиях хроматографирования пробы. Гексан считают пригодным при отсутствии на хроматограмме пиков, мешающих определению.

8.5 Установление градуировочной характеристики

Градуировку хроматографа проводят в условиях выполнения измерений. Для этого 50 см^3 градуировочного раствора помещают в делительную воронку и добавляют 50 см^3 3 % раствора бензальдегида в метаноле. Воронку встряхивают в течение 20 минут. Сразу после этого к раствору в делительной воронке добавляют 50 см^3 гексана и 10 г хлористого натрия и встряхивают в течение 15 минут. Содержимому дают отстояться для разделения слоев, отделяют гексановый экстракт, пропускают его через воронку с безводным сернокислым натрием, сернокислый натрий промывают 5 см^3 гексана, смыв добавляют в экстракт. Затем экстракт переливают в грушевидную колбу вместимостью 100 см^3 и упаривают на ротационном испарителе при температуре водяной бани 50–60 °С до объема 0,5–1 см^3. После этого экстракт количественно переносят в мерную пробирку вместимостью 10 см^3 и доводят объем до 1 см^3. Затем экстракт помещают в герметично укупоривающийся флакон вместимостью 2 см^3. *Процедуру получения экстракта повторяют для каждого из градуировочных растворов.*

Полученный экстракт хроматографируют в тот же день. Если такой возможности нет, экстракт хранят в холодильнике при температуре 2–5 °С не более одной недели. Перед измерением экстракт тщательно перемешивают. Экстракты, хранившиеся в холодильнике, перед анализом выдерживают при комнатной температуре в течение 20 минут.

В инжектор хроматографа вводят последовательно по 0,002 см^3 каждого экстракта при условиях, указанных в п. 8.1. Каждый раствор хроматографируют трижды, рассчитывая среднее значение площади пика бензалазина на хроматограмме.

Процедуру градуировки повторяют для каждого из 5 градуировочных растворов. Затем строят линейный градуировочный график (используя метод наименьших квадратов), откладывая по оси абсцисс (х) концентрацию гидразина (С) в градуировочном растворе, а по оси ординат (у) усредненные площади пиков бензалазина. Получают градуировочный график, описываемый уравнением $y = Ax$, где А — относительный градуировочный коэффициент, который используют при вычислении результатов.

Установление градуировочных характеристик проводят не реже одного раза в 3 месяца и при каждой смене реактивов или после ремонта оборудования.

Проверку стабильности градуировочных характеристик проводят через каждые 10 проб (но не реже одного раза в неделю) по результатам анализа одного из градуировочных растворов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное значение концентрации не отличается от аттестованного значения более чем на 33 % для диапазона концентраций от 0,005 до 0,05 мг/дм^3 и 26 % для диапазона концентраций свыше 0,05 до 0,2 мг/дм^3, а время удерживания бензалазина в градуировочном растворе отклоняется от установленного при градуировке времени удерживания не более, чем на 0,2 мин.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Подготовка пробы

Отмеряют мензуркой 50 см^3 пробы воды и доводят pH до 2–4, добавляя по каплям раствор 1 моль/дм^3 хлороводородной кислоты (для определения pH используют индикаторную бумагу). Затем пробу воды помещают в делительную воронку и добавляют 50 см^3 3 % раствора бензальдегида в метаноле. Воронку встряхивают в течение 20 минут. Сразу после этого к раствору в делительной воронке добавляют 50 см^3 гексана и 10 г хлористого натрия и встряхивают в течение 15 минут. Содержимому дают отстояться для разделения слоев, отделяют гексановый экстракт, пропускают его через воронку с безводным сернокислым натрием. Сернокислый натрий промывают 5 см^3 гексана, смыв добавляют в экстракт.

Затем экстракт переливают в грушевидную колбу и упаривают на ротационном испарителе при температуре 50–60 °С до объема 0,5–1 см^3. После этого экстракт количественно переносят в мерную пробирку, вместимостью 10 см^3 и доводят объем гексаном до 1 см^3. Затем экстракт помещают в герметично укупоривающийся флакон вместимостью 2 см^3.

9.2 Выполнение измерений

Полученный экстракт хроматографируют в тот же день. Если такой возможности нет, экстракт хранят в холодильнике при температуре 2—5 °С не более 3-х суток. Перед измерением экстракт тщательно перемешивают. Экстракты, хранившиеся в холодильнике, перед анализом необходимо выдержать при комнатной температуре в течение 20 минут.

В инжектор хроматографа вводят 0,002 $см^3$ экстракта при условиях, указанных в п. 8.1.

В случае, когда концентрация гидразина в пробе выше 0,2 $мг/дм^3$, экстракт разбавляют гексаном и проводят измерение концентрации повторно. При вычислении результатов измерений учитывают степень разбавления.

Бензалазин идентифицируют по абсолютному времени удерживания. Пример хроматограммы экстракта пробы сточной воды с добавкой гидразина представлен в Приложении 3.

Для каждой серии проб воды проводят анализ "холостой пробы". Для этого 50 $см^3$ дистиллированной воды подвергают процедуре подготовки пробы по п. 9.1 и выполняют измерения по п. 9.2. На хроматограмме должны отсутствовать пики со временем удерживания бензалазина.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений концентраций гидразина выполняют с помощью интегратора или компьютера или рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{S_x * V_э}{A * V_в} \quad мг/дм^3,$$

где X - содержание гидразина в пробе, $мг/дм^3$;

S_x - площадь пика бензалазина в анализируемом экстракте, мВ*с;

$V_э$ - объем анализируемого экстракта, $см^3$;

A - относительный градуировочный коэффициент;

$V_в$ - объем анализируемой пробы воды, $см^3$.

Пересчет результатов анализов из гидразина на гидразин-гидрат осуще-

ствляют по формуле:

$$X_{гг} = 1{,}56 * X \text{ мг/дм}^3,$$

где 1,56 — коэффициент пересчета, определенный из химической формулы молекулы гидразина.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Результаты количественного анализа в протоколе представляют в виде:

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

где $\Delta = \delta * 0{,}01 * X$,

δ - значение характеристики погрешности (табл.1).

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

при концентрации от 0,005 до 0,01 мг/дм^3	0,0001 мг/дм^3;
при концентрации от от 0,01 до 0,2 мг/дм^3	0,001 мг/дм^3;
при концентрации свыше 0,2 мг/дм^3	0,01 мг/дм^3.

12 КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ КХА

12.1 Оперативный контроль воспроизводимости

Оперативный контроль воспроизводимости проводят с использованием рабочих проб. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранную пробу делят на две равные части и анализируют в соответствии с методикой, максимально варьируя условия проведения анализа. Для этого либо выполняют повторный анализ пробы через определенный промежуток времени (как правило, интервал времени между получением первичного и повторного результатов пробы составляет 1—3 дня), либо анализ пробы выполняют разные аналитики, используя при этом разные средства измерения, наборы мерной посуды и разные партии реактивов. Два результата анализа не должны отличаться друг от друга более, чем на величину допускаемых расхождений между результатами анализа:

$$|X_1 - X_2| \leq D,$$

где: X_1 - результат анализа рабочей пробы;

X_2 - результат анализа этой же пробы в других условиях;

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

$$D = 0{,}01 * D_{отн} * X,$$

где X - среднее арифметическое результатов анализа X_1 и X_2.

Значения $D_{отн}$ приведены в табл. 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.

12.2 Оперативный контроль погрешности с использованием образцов для контроля

Образцами для проведения оперативного контроля погрешности являются аттестованные растворы (АР) гидразина. Значения концентраций АР должны соответствовать диапазону измеряемых концентраций. Образцы для контроля анализируют в точном соответствии с прописью методики. Полученные результаты содержания массовой концентрации гидразина в образцах для контроля (X) должны отличаться от приписанной массовой концентрации (С) в этих образцах не более, чем на величину норматива оперативного контроля К, т.е. $|X - C| \leq K$. Перевод значений К из относительных единиц (%) в абсолютные (мг/дм^3) осуществляют по формуле:

$$K = 0{,}01 * K_{отн} * X.$$

Значения $K_{отн}$ приведены в таблице 2.

Оперативный контроль погрешности проводят в соответствии с планом статистического контроля точности, а также обязательно при смене партий любого реактива или ремонте прибора.

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

12.3. Оперативный контроль погрешности с использованием метода добавок

Образцами для контроля являются реальные пробы воды, отобранные в традиционных точках контроля состава вод. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Отобранный объем делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой и получают результат анализа исходной рабочей пробы X_1, а во вторую часть делают добавку анализируемого компонента (С) и анализируют в соответствии с методикой, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой X_2. Результаты анализа исходной рабочей пробы X_1 и рабочей пробы с добавкой X_2 получают по возможности в одинаковых условиях, т.е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одних и тех же реактивов и т.д.

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$|X_2 - X_1 - C| \le K,$$

где X_1 - результат анализа рабочей пробы;

X_2 - результат анализа рабочей пробы с добавкой анализируемого компонента;

С - величина добавки анализируемого компонента;

К - норматив оперативного контроля погрешности.

Значения К рассчитывают по формуле:

$$K = 0{,}84 * \sqrt{(\Delta_{X1})^2 + (\Delta_{X2})^2}$$

где Δ_{X1} - характеристика погрешности измерения концентрации в рабочей пробе (мг/дм^3);

Δ_{X2} - характеристика погрешности измерения концентрации в рабочей пробе с добавкой (мг/дм^3).

Значение Δ_{X1} и Δ_{X2} в мг/дм^3 находят по формулам:

$\Delta_{X1} = 0,01 * \delta * X_1$; $\Delta_{X2} = 0,01 * \delta * X_2$, где

X_1 и X_2 содержание элемента в исходной пробе и в пробе с добавкой соответственно;

δ - характеристика погрешности, % (см. табл. 1).

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 анализируемых содержаний, мг/дм^3	*Норматив оперативного контроля воспроизводимости $D_{отн}$, % (P=0,95)*	*Норматив оперативного контроля погрешности, $K_{отн}$ % (P=0,90)*	*Норматив внешнего оперативного контроля погрешности, $K_{отн.\ внешн.}$ % (P=0,95)*
от 0,005 до 0,05 вкл.	55	34	40
св. 0,05 до 0,2 вкл.	44	27	32

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Дополнительные сведения

Гидразин (N_2H_4) — бесцветная дымящая на воздухе жидкость (Т. кип. 113,5 °С) с неприятным запахом. Гидразин смешивается с водой в любых соотношениях, плохо растворим в неполярных растворителях.

Гидразин используется в производстве пластмасс, инсектицидов, красителей, взрывчатых веществ. Кроме того, это соединение является одним из компонентов ракетного топлива. Гидразин также применяется в качестве ингибитора коррозии паровых котлов.

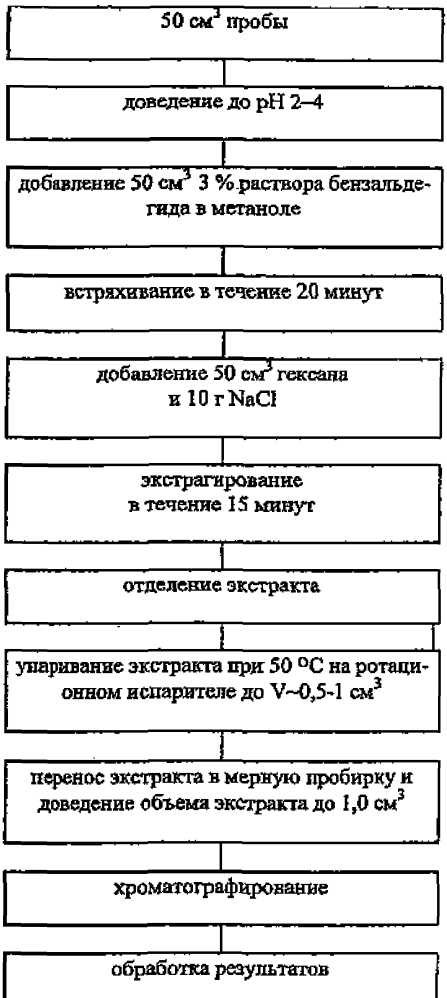
Гидразин (I) взаимодействует с бензальдегидом (II) с образованием *бензалазина* (III) по реакции:

$$\underset{\text{I}}{N_2H_4}+2\underset{\text{II}}{C_6H_5\text{–}CHO}>\underset{\text{III}}{C_6H_5\text{–}CH=N\text{-}N=CH\text{-}C_6H_5}+2H_2O$$

Для проведения реакции используют раствор, *содержащий* избыточное количество бензальдегида, который при нагревании на воздухе легко окисляется, превращаясь в бензойную кислоту, выпадающую в осадок при упаривании. *Упаривание экстракта с помощью ротационного испарителя позволяет избежать образование бензойной кислоты.*

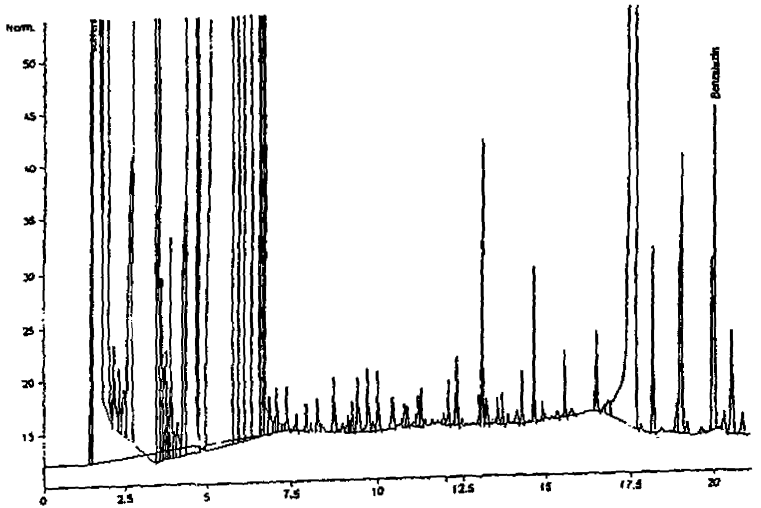
ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Блок-схема анализа гидразина



ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Пример хроматограммы определения гидразина в сточной воде



Хроматограмма гексанового экстракта пробы сточной воды с добавкой гидразина: бензалазин – продукт взаимодействия гидразина с бензальдегидом.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ-ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4
Факс: (3432) 55-20-39
Телефон: (3432) 55-26-18
E-mail:DOBROV@lamsis.mplik.ru

THE URALS SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF METROLOGY-STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

4, Krasnoarmeyskaya st., Ekaterinburg, 620219 RUSSIA
Fax: (3432) 55-20-39
Phone: (3432) 55-26-18
E-mail:DOBROV@lamsis.mplik.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 01.14.230 / 2000
CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации гидразина в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом,*

разработанная *ЗАО «РОСА» (г. Москва),*

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96

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

В результате аттестации установлено, что методика обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазон измерений, значения характеристики относительной погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Характеристика погрешности (границы, в которых находится погрешность), ±δ, %	Характеристика случайной составляющей погрешности (среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности), σ(δ), %	Характеристика систематической составляющей погрешности (границы, в которых находится систематическая составляющая погрешности), $\pm\delta_{сс}$,%
От 0.005 до 0.05 вкл	40	20	8
Св. 0.05 до 0.2 вкл.	32	16	6

2 Значения нормативов контроля

2.1 Значения норматива оперативного контроля случайной составляющей относительной погрешности (воспроизводимости) при доверительной вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D_{отн}$, % (для двух результатов измерений, n=2)
От 0.005 до 0.05 вкл	55
Св. 0.05 до 0.2 вкл.	44

2.2 Значения норматива оперативного контроля относительной погрешности при проведении контроля с применением образцов

Диапазон измерений, мг/дм^3	Норматив оперативного контроля погрешности $K_{отн}$, % (для доверительной вероятности P=0.95)	Норматив оперативного контроля погрешности $K_{отн}$, % (для доверительной вероятности P=0.90)
От 0.005 до 0.05 вкл	40	34
Св. 0.05 до 0.2 вкл.	32	27

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

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

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

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

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTER

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

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.03.160 / 2004
CERTIFICATE
об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *массовой концентрации гидразина в пробах питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом,*
разработанная *Аналитическим Центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» (г. Москва),*
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*
В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\delta$, %
от 0.005 до 0.05 вкл.	11	15	8	30
св. 0.05 до 0.2 вкл.	9	12	7	25

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0.005 до 0.05 вкл.	42
св. 0.05 до 0.2 вкл.	34

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.
Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

4 Дата выдачи свидетельства 12.05.2004 г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский

ЛИСТ ИЗМЕНЕНИЙ И ДОПОЛНЕНИЙ

ПНД Ф 14.1:2:4.191-03 «Методика выполнения измерений массовой концентрации гидразина в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом»

(Внесены согласно протокола № 6 заседания НТК ФГУ «ФЦАМ МПР России от 20.07.2004 г.)

Свидетельство № 224.01.03.160/2004

1. В **разделе 1 "Характеристики погрешности измерений"** изменить содержание таблицы 1, используя следующие данные:

Таблица 1

Значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R,%	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta_r$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta$, %
от 0,005 до 0,05 вкл.	11	15	8	30
св. 0,05 до 0,2 вкл.	9	12	7	25

2. **Раздел 12 «Контроль погрешности методики КХА»** заменить на раздел «Оценка приемлемости результатов измерений»:

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в таблице 2.

12.2. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в таблице 2.

Таблица 2

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя параллельными результатами измерений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,005 до 0,05 вкл.	31	42
св. 0,05 до 0,2 вкл.	25	34

3. Добавить раздел 13 «Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории»:

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

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

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

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

$$K_к = X - C,$$

где - X–результат анализа;

C–аттестованное значение гидразина в образце для контроля.

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

$$К = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК.

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

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|К_к| \le |К|,$$

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

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

13.3. Процедуру контроля стабильности показателей качества результатов анализа (повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности) проводят в соответствии с порядком, установленным в лаборатории.

2.3 Значения норматива оперативного контроля погрешности (точности) при проведении контроля методом добавок

Норматив оперативного контроля погрешности (допускаемое значение разности между результатом контрольного измерения пробы с добавкой - X', пробы - X и величиной добавки - C) рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля (P = 0.90)

$$K_д = 0.84 \sqrt{(\Delta_{x'})^2 + (\Delta_x)^2}, \text{ мг/дм}^3;$$

- при проведении внешнего контроля (P = 0.95)

$$K_д = \sqrt{(\Delta_{x'})^2 + (\Delta_x)^2}, \text{ мг/дм}^3,$$

где Δ_x, $\Delta_{x'}$ (мг/дм^3) - значения характеристики погрешности (без учета знака), соответствующие массовой концентрации гидразина в пробе, пробе с добавкой, соответственно.

$\Delta_x = 0.01\ \delta_x\ X$ (X – массовая концентрация гидразина в пробе);

$\Delta_{x'} = 0.01\ \delta_{x'}\ X'$ (X'- массовая концентрация гидразина в пробе с добавкой).

Значения δ_x ($\delta_{x'}$) приведены в разделе 1.

3 Дата выдачи свидетельства 02.11.2000 г.

Срок действия до 02.11. 2005 г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский

gost.e-ecolog.ru