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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение гексана, гептана, ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изопропанола, акрилонитрила, н-пропанола, н-пропилацетата, бутилацетата, изобутанола, н-бутанола, бензола, толуола, этилбензола, м-, о- и п-ксилолов, изопропилбензола, стирола, α-метилстирола в воде и водных вытяжках из материалов различного состава

Методические указания
МУК 4.1.3166—14

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
Г12

Г12 **Газохроматографическое** определение гексана, гептана, ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изопропанола, акрилонитрила, н-пропанола, н-пропилацетата, бутилацетата, изобутанола, н-бутанола, бензола, толуола, этилбензола, м-, о- и п-ксилолов, изопропилбензола, стирола, α-метилстирола в воде и водных вытяжках из материалов различного состава: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015.—28 с.

1. Разработаны НИИ гигиены и охраны здоровья детей и подростков ФГБУ «Научный центр здоровья детей» РАМН (А. В. Клименко, В. Н. Блинов, О. А. Чумичева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 26 декабря 2013 г. № 4).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 16 июня 2014 г.

4. Введены взамен методических рекомендаций № 01.024—07 от 28 мая 2007 г.

ББК 51.21

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

Подписано в печать 23.01.15

Формат 60x84/16 Печ. л. 1,62
Тираж 200 экз. Заказ 7

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

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а

Отделение реализации, тел./факс 8(495)952-50-89

© Роспотребнадзор, 2015
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015

Содержание

1. Общие положения и область применения 5
2. Метрологические характеристики 6
3. Метод измерения 7
4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы 8
5. Требования безопасности 11
6. Требования к квалификации оператора 11
7. Условия измерений 12
8. Подготовка к выполнению измерений 12
9. Идентификация определяемых веществ на двух каналах детекторов 19
10. Отбор пробы воды 22
11. Приготовление водной вытяжки 22
12. Подготовка пробы для анализа 24
13. Выполнение измерений 24
14. Обработка результатов измерений 25
15. Проверка приемлемости результатов параллельных определений 25
16. Оформление результатов измерений 26
17. Контроль качества результатов измерений 26

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
16 июня 2014 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение гексана, гептана, ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изопропанола, акрилонитрила, н-пропанола, н-пропилацетата, бутилацетата, изобутанола, н-бутанола, бензола, толуола, этилбензола, м-, о- и п-ксилолов, изопропилбензола, стирола, α-метилстирола в воде и водных вытяжках из материалов различного состава

Методические указания
МУК 4.1.3166—14

Свидетельство об аттестации МВИ № 01.00282-2008/0153.16.01.13.

Настоящие методические указания регулируют порядок применения метода капиллярной газовой хроматографии для определения содержания гексана, гептана, ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изопропанола, акрилонитрила, н-пропанола, н-пропилацетата, бутилацетата, изобутанола, н-бутанола, бензола, толуола, этилбензола, м-, о- и п-ксилолов, изопропилбензола, стирола, α-метилстирола в воде хозяйственно-питьевого водоснабжения, воде, расфасованной в емкости, и водных вытяжках из материалов различного состава в диапазоне концентраций: 0,005—0,1 мг/дм^3 для ароматических углеводородов, гексана, гептана, 0,01—0,1 мг/дм^3 для акрилонитрила и 0,05—1,0 мг/дм^3 для кислородсодержащих соединений.

Методические указания носят рекомендательный характер.

1. Общие положения и область применения

1.1. Методические указания предназначены для органов и организаций Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, а также других испытательных лабораторий, аккредитованных в установленном порядке.

1.2. Физико-химические свойства определяемых веществ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства веществ

№ п/п	Вещество	Формула	Молекулярная масса	$T_{кип.}$, °С	Плотность, г/см^3
1	Гексан	C_6H_{14}	86,18	68,7	0,659
2	Гептан	C_7H_{16}	100,20	98,4	0,6838
3	Ацетальдегид	C_2H_4O	44,05	20,16	0,778
4	Ацетон	C_3H_6O	58,08	56,24	0,791
5	Метилацетат	$C_3H_6O_2$	74,08	57,0	0,93
6	Этилацетат	$C_4H_8O_2$	88,10	77,2	0,901
7	Метанол	CH_4O	32,04	64,06	0,793
8	Изопропанол	C_3H_8O	60,09	82,2	0,786
9	Акрилонитрил	C_3H_3N	53,60	77,0	0,801
10	н-Пропанол	C_3H_8O	60,09	97,2	0,8036
11	н-Пропилацетат	$C_5H_{10}O_2$	102,13	101,6	0,887
12	Изобутанол	$C_4H_{10}O$	74,12	108,0	0,805
13	н-Бутанол	$C_4H_{10}O$	74,12	117,5	0,809
14	Бутилацетат	$C_6H_{12}O_2$	116,16	126,5	0,882
15	Бензол	C_6H_6	78,11	80,1	0,879
16	Толуол	C_7H_8	92,13	110,6	0,867
17	Этилбензол	C_8H_{10}	106,17	136,2	0,867
18	м-Ксилол	C_8H_{10}	106,16	139,1	0,864
19	о-Ксилол	C_8H_{10}	106,16	144,4	0,88
20	п-Ксилол	C_8H_{10}	106,16	138,35	0,861
21	Изопропилбензол	C_9H_{12}	120,20	152,4	0,862
22	Стирол	C_8H_8	104,14	145,2	0,906
23	α-Метилстирол	C_9H_{10}	118,17	165,4	0,911

2. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентируемых условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерения при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 2, для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 2

Метрологические параметры

№ п/п	Определяемое вещество	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности), ± δ, %, при $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
1	Гексан	0,005—0,1	18,4	1,3	4	5
2	Гептан	0,005—0,1	23,9	1,4	4	6
3	Ацетальдегид	0,05—1,0	18,8	1,8	5	7
4	Ацетон	0,05—1,0	16,6	1,7	5	7
5	Метилацетат	0,05—1,0	16,9	1,8	5	7
6	Этилацетат	0,05—1,0	22,9	2,0	6	8
7	Метанол	0,05—1,0	14,0	2,9	8	11
8	Изопропанол	0,05—1,0	16,7	1,7	5	7
9	Акрилонитрил	0,01—0,1	24,8	2,2	6	8
10	н-Пропанол	0,05—1,0	17,2	1,9	5	7
11	н-Пропилацетат	0,05—1,0	20,6	1,6	4	6
12	Бутилацетат	0,05—1,0	22,1	1,3	4	5
13	Изобутанол	0,05—1,0	17,3	2,0	6	8
14	н-Бутанол	0,05—1,0	20,8	2,0	5	8
15	Бензол	0,005—0,1	19,3	1,4	4	5
16	Толуол	0,005—0,1	17,1	1,3	4	5
17	Этилбензол	0,005—0,1	21,0	1,4	4	6
18	м-Ксилол	0,005—0,1	17,4	1,2	3	5
19	о-Ксилол	0,005—0,1	24,1	1,3	4	5
20	п-Ксилол	0,005—0,1	20,6	1,5	4	6
21	Изопропилбензол	0,005—0,1	19,8	1,7	5	7
22	Стирол	0,005—0,1	21,2	1,7	5	6
23	α-Метилстирол	0,005—0,1	19,0	1,3	4	5

3. Метод измерения

Методика основана на определении содержания гексана, гептана, ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, метанола, изопропанола, акрилонитрила, н-пропанола, н-пропилацетата, бутилацетата, изобутанола, н-бутанола, бензола, толуола, этилбензола, м-, о- и п-ксилолов, изопропилбензола, стирола, α-метилстирола в воде хозяйственно-питьевого водоснабжения, воде, расфасованной в емкости, и водных вытяжках из материалов различного состава методом капиллярной газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационных детекторов (ПИД).

Измерение концентраций летучих органических соединений (ЛОС) основано на извлечении их из воды одноразовой газовой экстракцией при нагревании пробы в замкнутом объеме и последующем анализе равновесной паровой фазы на двух параллельных кварцевых капиллярных колонках, идентификации веществ по их временам удерживания и количественному определению методом абсолютной градуировки с помощью пламенно-ионизационных детекторов.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы и границы диапазона измерения концентраций указаны в табл. 3.

Таблица 3

№ пп	Вещество	Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм^3	Нижний предел измерения в объеме пробы, мкг
1	2	3	4
1	Гексан	0,005—0,1	0,025
2	Гептан	0,005—0,1	0,025
3	Бензол	0,005—0,1	0,025
4	Толуол	0,005—0,1	0,025
5	Этилбензол	0,005—0,1	0,025
6	м-Ксилол	0,005—0,1	0,025
7	о-Ксилол	0,005—0,1	0,025
8	п-Ксилол	0,005—0,1	0,025
9	Изопропилбензол	0,005—0,1	0,025
10	Стирол	0,005—0,1	0,025
11	α-Метилстирол	0,005—0,1	0,025
12	Акрилонитрил	0,01—0,1	0,04
13	Ацетальдегид	0,05—1,0	0,2
14	Ацетон	0,05—1,0	0,2

Продолжение табл. 3

1	2	3	4
15	Метилацетат	0,05—1,0	0,2
16	Этилацетат	0,05—1,0	0,1
17	Метанол	0,05—1,0	0,25
18	Изопропанол	0,05—1,0	0,25
19	Бутилацетат	0,05—1,0	0,05
20	н-Пропанол	0,05—1,0	0,25
21	н-Пропилацетат	0,05—1,0	0,05
22	Изобутанол	0,05—1,0	0,25
23	н-Бутанол	0,05—1,0	0,25

Продолжительность проведения хроматографического анализа составляет 39 мин.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений

Хроматограф газовый с двумя пламенно-ионизационными детекторами (ПИД) с пределом детектирования 5×10^{-12} г/с, предназначенный для работы с капиллярными колонками, и программное обеспечение

Микрошприцы вместимостью 1, 5, 50, 100 мм^3

Шприцы медицинские вместимостью 10 см^3, цельностеклянные — ГОСТ 22967—90

Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 200 г, предел допустимой погрешности ± 0,0001 г — ГОСТ Р 53228—08

Меры массы — ГОСТ OIML R 111-1—09

Посуда лабораторная стеклянная — ГОСТ 29227—91

Колбы мерные вместимостью 50, 100 см^3

Цилиндры мерные — ГОСТ 1770—74

Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и с

пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст.	ТУ 2504-1797—75

Примечание. Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

4.2. Вспомогательные устройства, материалы

Дозатор равновесного пара (ДРП) из комплекта хроматографа	
Фильтр* из комплекта хроматографа для очистки газовых потоков, питающих хроматограф, с расходом очищаемого воздуха не более 600 мл/мин	
Кварцевая капиллярная колонка (№ 1) длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы – полиэтиленгликоль 20 000 толщиной 1,0 мкм	
Кварцевая капиллярная колонка (№ 2) длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы (6 % цианопропилфенила и 94 – диметилполисилоксана) толщиной 3,0 мкм	
Деактивированный (полярный) соединительный кварцевый капилляр длиной 3 м, внутренним диаметром 0,53 мм	
Универсальный Y-коннектор для соединения капиллярных колонок с внешним диаметром от 0,25 до 0,53 мм	
Клей полиимидный для склеивания капиллярных колонок	
Колбы конические вместимостью 100, 250 $см^3$ со шлифом $^{29}/_{32}$	ГОСТ 1770—74
Флаконы стеклянные вместимостью 20 $см^3$ для парофазного анализа	
Установка обратноосмотическая с баком-накопителем вместимостью 80 $дм^3$, с фильтрами:	

* Применение фильтра для очистки воздуха позволяет уменьшить уровень фонового тока ПИД в два раза с 8 мВ до 4 мВ.

микрофильтрационным, угольными, обратно-осмотическим	
Дистиллятор из нержавеющей стали без бака-накопителя, производительностью 2 л/ч	
Генератор водорода, производительность – 10 л/ч, давление – 140 кПа	
Компрессор воздушный	ТУ 9443-003-12908609—98
Баллонный регулятор давления (гелиевый)	
Ванна ультразвуковая	ГОСТ Р 51318.14.1—99
Гелий газообразный (сжатый), вч, марки «55»	ТУ 0271-001-4590571—02

Примечание. Допускается использование вспомогательных устройств, материалов с аналогичными или лучшими характеристиками.

4.3. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Вода дистиллированная для приготовления градуировочных растворов и водных вытяжек	
Ацетальдегид, хч, для хроматографии	ГОСТ 9585—77
Ацетон, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-1707—77
Метилацетат, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-300—87
Этилацетат, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-667—76
Метанол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-1709—77
Спирт метиловый, хч	ГОСТ 6995—77
Изопропанол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-4522—77
Бензол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-779—76
Акрилонитрил, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,5 %	
н-Пропанол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-783—88
н-Пропилацетат, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-667—76
Толуол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-786—76
Бутилацетат, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-781—76
Изобутанол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-4354—88
Этилбензол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-787—76
п-Ксилол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-4609—86
н-Бутанол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-1708—77
м-Ксилол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-4556—77

Изопропилбензол (кумол), хч, для хроматографии	ТУ 6-09-4355—77
о-Ксилол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-915—76
Стирол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,5 %	
α-Метилстирол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 98,0 %	
Гексан, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-4521—77
Гептан, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-4520—77
Натрий серно-кислый безводный, хч	ГОСТ 4166—76

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки растворителей.

5. Требования безопасности

5.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76 и 12.1.005—88.

5.2. Требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—79.

5.3. Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004—90.

5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе на должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07.

5.5. К обслуживанию хроматографа допускаются лица, прошедшие производственное обучение, проверку знаний и инструктаж по безопасному обслуживанию хроматографа.

5.6. При установке, монтаже и эксплуатации хроматографа следует соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением (ПБ-03-576-03)», утвержденные Госгортехнадзором России 11.06.2003 № 91.

6. Требования к квалификации оператора

К выполнению операций по подготовке и отбору пробы, выполнению измерений и обработке полученных результатов могут быть допу-

щены лица, имеющие высшее или среднее техническое образование, опыт работы в химической лаборатории и с газовым хроматографом, освоившие данную методику и подтвердившие экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 17.

7. Условия измерений

При выполнении пробоподготовки и измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

7.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %.

7.2. Выполнение измерений производят в условиях, рекомендованных технической документацией к приборам (газовый хроматограф, компрессор воздушный, генератор водорода).

8. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы:

1) подготовку хроматографа и дозатора равновесного пара;

2) подготовку капиллярных колонок;

3) подготовку посуды;

4) проверку чистоты газового тракта дозатора равновесного пара, хроматографа и дистиллированной воды;

5) получение дистиллированной воды для приготовления градуировочных растворов и водных вытяжек;

6) приготовление градуировочных растворов;

7) установление градуировочных характеристик с помощью градуировочных растворов.

8.1. Подготовка хроматографа и дозатора равновесного пара

8.1.1. Подготовку хроматографа проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

8.1.2. Подготовку дозатора равновесного пара проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

8.2. Подготовка капиллярных колонок

Перед установкой каркасов с капиллярными колонками и соединительного капилляра в термостат колонок с помощью полиимидного клея

склеивают капиллярные колонки, универсальный Y-коннектор и соединительный капилляр. Технология склеивания и режим последующей термической обработки системы приведены в инструкции по эксплуатации полиимидного клея и универсального Y-коннектора.

Систему из склеенных кварцевых капиллярных колонок, Y-коннектора и соединительного капилляра предварительно кондиционируют, не соединяя выходные концы колонок с детекторами ($T_{дет.}$ = 250 °С), нагревая в термостате хроматографа с программированием температуры от 50 до 230 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживая при конечной температуре в течение 2 ч. Входы капиллярных колонок в детекторы при этом заглушают графитовыми муфтами из комплекта ЗИП хроматографа. После охлаждения термостата колонок хроматографа выходные концы колонок подсоединяют к пламенно-ионизационным детекторам. После подсоединения колонок к детекторам проверяют герметичность соединений и устанавливают необходимый режим работы хроматографа.

8.3. Подготовка посуды

Посуду, используемую для приготовления градуировочных растворов, водных вытяжек, отбора проб воды и парофазного анализа, тщательно моют с поверхностно-активным моющим средством. После этого посуду замачивают на 3—4 ч в свежеприготовленном 3 %-м растворе двухромово-кислого калия в серной кислоте и отмывают в проточной водопроводной воде. После ополаскивания дистиллированной водой посуду сушат в сушильном шкафу при температуре 140 °С. После охлаждения посуды колбы закрывают притертыми пробками.

8.4. Проверка чистоты газового тракта дозатора равновесного пара, хроматографа и дистиллированной воды

Перед началом серии анализов следует убедиться в отсутствии следовых количеств анализируемых веществ в газовых магистралях ДРП и хроматографа при заглушенном обогреваемом трубопроводе, проведя холостой анализ, а также проверить чистоту газохроматографической системы в целом, проведя анализ дистиллированной воды для приготовления градуировочных растворов и водных вытяжек.

8.5. Получение дистиллированной воды для приготовления градуировочных растворов и водных вытяжек

Для приготовления градуировочных растворов и водных вытяжек из материалов необходимо использовать дистиллированную воду, не содержащую веществ, определяемых настоящей методикой. Дистиллированную воду получают в две стадии:

– очистка воды с помощью обратноосмотической установки, предназначенной для глубокого обессоливания водопроводной воды и ее очистки от органических растворенных веществ методом последовательной фильтрации через микрофильтрационный, два угольных, обратноосмотический фильтр и угольный блок-фильтр; производительность не менее 40 л/ч;

– перегонка воды, предварительно очищенной на обратноосмотической установке, с помощью дистиллятора из нержавеющей стали без бака-накопителя, производительностью 2 л/ч. Отбор дистиллированной воды производится в стеклянную тару с притертой пробкой или закручивающейся крышкой.

8.6. Приготовление градуировочных растворов

Приготовление градуировочных растворов можно провести двумя способами: весовым и объемным.

8.6.1. Приготовление исходных градуировочных растворов

Исходный раствор № 1 ацетальдегида, ацетона, метанола, изопропанола, н-пропанола, метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, н-бутилацетата, изобутанола, н-бутанола (с = 1 мг/см^3). По 100 мг ацетальдегида, ацетона, метанола, изопропанола, н-пропанола, метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, бутилацетата, изобутанола, н-бутанола вносят в одну мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят уровень до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают, используя ультразвуковую ванну. Срок хранения исходного раствора № 1 – 1 неделя при 4—8 °С.

Исходный раствор № 2 гексана, гептана, бензола, толуола, этилбензола, п-, м- и о-ксилолов, изопропилбензола, стирола, α-метилстирола, акрилонитрила (с = 1 мг/см^3). По 100 мг гексана, гептана, бензола, толуола, этилбензола, п-, м-, о-ксилола, изопропилбензола, стирола, α-метилстирола, акрилонитрила вносят в одну мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят уровень до метки метиловым спиртом и тщательно пе-

ремешивают, используя ультразвуковую ванну. Срок хранения исходного раствора № 2 – 1 месяц при 4—8 °С.

8.6.2. Приготовление рабочих градуировочных растворов

Градуировочные растворы ацетальдегида, ацетона, метанола, изопропанола, н-пропанола, н-пропилацетата, изобутанола, н-бутанола, метилацетата, этилацетата, бутилацетата готовят в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$. Для этого в каждую мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят исходный раствор № 1 в соответствии с табл. 4, доводят объем охлажденной до 20 °С дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 4

Растворы для установления градуировочных характеристик при определении концентраций ацетальдегида, ацетона, метилацетата, этилацетата, н-пропилацетата, бутилацетата, метанола, изопропанола, н-пропанола, изобутанола, н-бутанола

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора № 1 (с = 1 мг/$см^3$), $мм^3$	5	10	20	30	50	100
Концентрация вещества в воде, мг/$дм^3$	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0

Градуировочные растворы гексана, гептана, ароматических углеводородов и акрилонитрила готовят в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$. Для этого микрошприцем вносят в каждую колбу исходный раствор № 2 в соответствии с табл. 5, доводят объем до метки охлажденной до 20 °С дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Таблица 5

Растворы для установления градуировочных характеристик при определении концентраций гексана, гептана, акрилонитрила и ароматических углеводородов

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора № 2 (с = 1 мг/$см^3$), $мм^3$	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	10,0
Концентрация вещества в воде, мг/$дм^3$	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	0,10

8.7. Установление градуировочных характеристик

Для количественного определения веществ используется метод абсолютной градуировки, который связывает площадь пика на хроматограмме, полученную в результате дозирования в хроматограф равновесного пара искомого соединения, с концентрацией определяемого вещества в анализируемом водном растворе.

Градуировочные характеристики устанавливают с помощью градуировочных растворов определяемых веществ в воде. Они выражают зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации раствора (мг/дм^3) каждого вещества и строятся по 6 сериям градуировочных растворов.

Градуировку хроматографа проводят сначала с помощью градуировочных растворов, приготовленных из исходного раствора № 1 (градуировка № 1), а затем с помощью градуировочных растворов, приготовленных из исходного раствора № 2 (градуировка № 2). Раздельная градуировка необходима для того, чтобы отградуировать хроматограф по метанолу.

Для создания окончательного варианта методики создается градуировочный раствор, содержащий все определяемые вещества (градуировка № 3), а в графу «Градуировочный коэффициент» для метанола вставляется численное значение коэффициента из градуировки № 1.

Условия выполнения измерений содержания веществ в пробе и в градуировочных растворах должны быть одинаковы.

По 10 см^3 каждого градуировочного раствора помещают в стеклянный флакон, содержащий 2 г безводного серно-кислого натрия, герметизируют специальной крышкой из комплекта ДРП, помещают флакон в водяной термостат ДРП.

Для каждого вещества определяют соотношение между концентрацией введенного вещества (мг/дм^3) и соответствующей ей площадью (мВ · с) пика на хроматограмме. Угол наклона градуировочного графика в области линейного диапазона является коэффициентом отклика детектора анализируемого компонента.

Градуировочные графики представляют собой прямую линию и могут быть изображены графически или описаны уравнением регрессии:

$$A_{ст} = b_{ст}C_{ст} + c_{ст}, \text{ где}$$

$A_{ст}$ – площадь пика анализируемого вещества на хроматограмме градуировочного раствора, мВ · с;

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

$b_{ст}$ – тангенс угла наклона градуировочного графика, мВ · с/мг/дм^3;

$c_{ст}$ – длина отрезка, отсекаемого градуировочным графиком на оси ординат, мВ · с.

Если градуировочный график проходит через начало координат, то величина $c_{ст}$ равна нулю.

Для построения градуировочной характеристики, выражающей зависимость площади пика на хроматограмме от концентрации вещества, берут среднюю величину из пяти измерений одной концентрации.

Значение концентрации каждого из определяемых веществ, найденного в анализируемой пробе, не может учитываться, если оно меньше минимальной концентрации этого вещества, применяющейся для градуировки, или больше максимальной концентрации этого вещества. В последнем случае следует разбавить исследуемую пробу и провести новый анализ водного раствора.

По окончании времени термостатирования вводят иглу трубопровода отбора пробы во флакон и одновременно нажимают клавишу «Старт» на хроматографе. При этом ДРП переходит на этап работы «Наддув», в течение которого давление в трубопроводе и флаконе повышается до давления наддува. По истечении времени наддува открывается клапан сброса и происходит отбор пробы. По окончании отбора пробы хроматограф переходит на этап работы «Анализ», который совершается при следующих условиях:

Условия работы дозатора равновесного пара:

Время термостатирования контейнера с пробой	30 мин
Температура термостата контейнера с пробой	80 °С
Время наддува контейнера	5 мин
Избыточное давление в контейнере (давление наддува)	0,7 МПа
Температура крана-дозатора	135 °С
Время отбора пробы	10—12 с
Объем вводимой дозы равновесного пара	2,0 см^3.

Условия проведения газохроматографического анализа:

Температура детектора (ПИД)	250 °С
Температура испарителя	250 °С
Для капиллярных колонок:	
Температура первого изотермического участка	45 °С

Длительность первого изотермического участка	7 мин
Скорость программирования температуры	5 °С/мин
Температура второго изотермического участка	180 °С
Длительность второго изотермического участка	0 мин
Скорость программирования температуры	20 °С/мин
Температура третьего изотермического участка	220 °С
Длительность третьего изотермического участка	3 мин
Линейная скорость газа-носителя (гелия)	70 см/с
Суммарный расход газа-носителя (гелий) через две колонки	12,0 $см^3$/мин
Давление на входе в капиллярную колонку	52,6 кПа
Сброс газа-носителя	8 $см^3$/мин
Поддув газа-носителя (2 ПИД)	40 $см^3$/мин
Расход водорода (2 ПИД)	40 $см^3$/мин
Расход воздуха (2 ПИД)	400 $см^3$/мин
Высота окна снятия хроматограммы (для концентраций 0,1 мг/$дм^3$ и ниже)	10 мВ
Общее время анализа	39 мин.
Времена удерживания (мин) веществ на первой колонке (№ 1):	
гексана	3,781
гептана	4,214
ацетальдегида	4,373
ацетона	5,786
метилацетата	5,979
этилацетата	7,401
метанола	7,777
изопропанола	8,679
бензола	9,173
н-пропилацетата	10,283
акрилонитрила	11,119
н-пропанола	12,619
толуола	12,705
бутилацетата	13,750
изобутанола	14,454
этилбензола	15,749
п-ксилола	16,004
м-ксилола	16,264
н-бутанола	16,272

изопропилбензола	17,305
о-ксилола	17,788
стирола	20,133
α-метилстирола	22,270.

Времена удерживания (мин) веществ на второй колонке (№ 2):

ацетальдегида	5,665
метанола	6,121
ацетона	9,024
изопропанола	9,415
метилацетата	9,771
акрилонитрила	10,817
гексана	11,413
н-пропанола	12,396
этилацетата	13,523
изобутанола	15,438
бензола	15,665
гептана	16,168
н-бутанола	17,135
н-пропилацетата	18,258
толуола	20,531
бутилацетата	22,471
этилбензола	24,476
м- и п-ксилолов	24,780
стирола	25,894
о-ксилола	25,894
изопропилбензола	26,833
α-метилстирола	29,111.

Через одну минуту после перехода хроматографа в режим «Анализ» вынуть иглу трубопровода отбора пробы из флакона с анализируемой пробой и оставить его открытым для продувки трубопровода и иглы от остатков воды и пробы.

9. Идентификация определяемых веществ на двух каналах детекторов

Идентификация компонентов на двух каналах детекторов применяется для более надежной и достоверной идентификации при анализе многокомпонентных проб, когда одного параметра – времени удерживания компонента на одной колонке – недостаточно.

Идентификация каждого компонента пробы проводится по двум параметрам: 1) «Название вещества»; 2) «Номер детектора». Пик на первом канале (ПИД-1) имеет статус «Основной». Пик на втором канале (ПИД-2) имеет статус «Подтверждающий».

Для проведения идентификации веществ на двух каналах создаются компоненты с одинаковым именем на каждом канале детектора. При этом в столбце «Идентификация» для компонента на первом канале устанавливается признак «Основной», а на втором – «Подтверждающий». Если для компонента не создается одноименный компонент на втором канале, его идентификация будет проведена по обычному алгоритму.

При интерпретации хроматограмм необходимо соблюдать следующие правила:

• времена удерживания компонентов должны указываться максимально точно (три знака после запятой). Окна поиска должны быть небольшие (1 % или меньше) с целью минимизации временных областей поиска, в которых возможно присутствие двух или более компонентов;

• признак «Основной» для компонента следует выбирать на том канале, где этот компонент лучше отделяется от других анализируемых веществ и посторонних пиков. На втором канале, где пересечение областей поиска с другими компонентами более вероятно, данный компонент будет носить признак «Подтверждающий»;

• если различие заданного времени удерживания двух компонентов от реального времени удерживания пика одинаково, предпочтение в идентификации будет отдано компоненту с меньшим окном поиска. Это может быть использовано оператором как искусственный прием, например, если присутствие одного компонента в анализируемой пробе более вероятно, чем второго в соответствии с рецептурой исследуемого материала. Для использования этого приема двум близко элюируемым компонентам назначается одинаковое время удерживания и незначительно отличающиеся окна поиска (например, 1,0 и 0,8 %).

Первичную идентификацию веществ, содержащихся в анализируемой пробе, на каждом канале программа проводит путем сравнения времени удерживания каждого определяемого компонента, полученного на каждой колонке, с усредненным временем удерживания вещества, полученным на каждой капиллярной колонке при градуировке, и содержащимся на странице «Компоненты» в файле созданной методики. Окончательный этап идентификации оператор проводит самостоятельно.

Процесс идентификации заключается в сравнении времен удерживания веществ, идентифицированных программой, с временами удерживания веществ, содержащихся в табл. 6. При этом необходимо внимательно следить за тем, чтобы площади пиков, соответствующие одному веществу на разных каналах, были близки друг к другу.

Таблица 6

Времена удерживания веществ на двух параллельных капиллярных колонках (создается на этапе воспроизведения методики)

Колонка № 1		Колонка № 2	
Название вещества	Времена удерживания, мин	Название вещества	Времена удерживания, мин
Гексан	3,781	Гексан	11,413
Гептан	4,214	Гептан	16,168
Ацетальдегид	4,373	Ацетальдегид	5,665
Ацетон	5,786	Ацетон	9,024
Метилацетат	5,979	Метилацетат	9,771
Этилацетат	7,401	Этилацетат	13,523
Метанол	7,777	Метанол	6,121
Изопропанол	8,679	Изопропанол	9,415
Бензол	9,173	Бензол	15,665
н-Пропилацетат	10,283	н-Пропилацетат	18,258
Акрилонитрил	11,119	Акрилонитрил	10,817
н-Пропанол	12,619	н-Пропанол	12,396
Толуол	12,705	Толуол	20,531
Бутилацетат	13,750	Бутилацетат	22,471
Изобутанол	14,454	Изобутанол	15,438
Этилбензол	15,749	Этилбензол	24,476
п-Ксилол	16,004	п-Ксилол	24,780
м-Ксилол	16,264	м-Ксилол	24,780
н-Бутанол	16,272	н-Бутанол	17,135
Изопропилбензол	17,305	Изопропилбензол	26,833
о-Ксилол	17,788	о-Ксилол	25,894
Стирол	20,133	Стирол	25,894
α-Метилстирол	22,270	α-Метилстирол	29,111

На первой колонке со слоем неподвижной жидкой фазы (НЖФ) полиэтиленгликоль 20000 определению этилацетата мешает винилацетат, метанола – изопропилацетат, бензола – этанол (в больших количествах), н-бутанола – м-ксилол.

На второй колонке со слоем НЖФ (6 % цианопропилфенила и 94 % метилполисилоксана) определению изопропанола мешает ацетонитрил (в больших количествах), н-пропанола – толуол, а изобутанола – бензол (в больших количествах), пара веществ м- и п-ксилолы, а также пара стирол и о-ксилол выходят одним пиком.

10. Отбор пробы воды

При отборе проб воды следует руководствоваться:

ГОСТ Р 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб»;

ГОСТ Р 51593—2000 «Вода питьевая. Отбор проб».

Воду отбирают в чистые емкости предпочтительно из коричневого стекла с завинчивающимися крышками и прокладками из политетрафторэтилена.

Емкость полностью заполняется водой таким образом, чтобы между тефлоновым уплотнением при герметично закрытой крышке и водой отсутствовал воздух. Срок хранения пробы – не более одних суток в герметично закрытой стеклянной таре, заполненной под пробку, при температуре 4—8 °С в месте, защищенном от света. Если проба воды хранилась в холодильнике, то перед анализом ее надо выдержать 2 ч при комнатной температуре.

11. Приготовление водной вытяжки

Водную вытяжку из материалов различного состава готовят в соответствии с действующей нормативно-методической документацией на соответствующие виды исследуемых изделий и материалов.

*11.1. Определение объема колбы**

Для проведения расчета отношения площади исследуемого образца к объему воды необходимо знать объем используемой колбы ($V_{КОЛ}$), который определяют следующим образом: колбу до верхнего края шлифа заполняют водой, после этого колбу закрывают притертой пробкой так, чтобы под ней не было пузырьков воздуха. Объем оставшейся в колбе воды ($V_{КОЛ}$) измеряют мерным цилиндром.

**Объемы используемых колб разных фирм-производителей отличаются друг от друга, поэтому необходимо измерить объем хотя бы одной колбы из новой партии.*

11.2. Подготовка пробы водной вытяжки из образцов, объемом которых можно пренебречь

Водную вытяжку из материалов, толщиной которых можно пренебречь (листы бумаги, полимерные пленки, ткани, тонкий картон и т. д.), готовят следующим образом: в колбу с притертой пробкой вместимостью 100 или 250 см^3 (шлиф $^{29}/_{32}$) помещают приготовленный исследуемый образец целый, если проходит в горловину колбы, или порезанный на полосы шириной 20—22 мм. Колбу полностью заполняют дистиллированной водой таким образом, чтобы после закрывания ее пробкой в ней отсутствовали пузырьки воздуха. Картон и другие пористые материалы содержат в своем объеме много воздуха, поэтому необходимо выждать время, пока воздух не выйдет из объема образца.

11.3. Подготовка пробы водной вытяжки из образцов, объем которых соизмерим с объемом воды в колбе

Если объем исследуемого образца соизмерим с объемом воды в колбе (при толщине образца больше 2 мм), то для нахождения необходимого соотношения между поверхностью образца и объемом воды в колбе решают систему из четырех уравнений с четырьмя неизвестными.

$$V_B + V_{ОБ} = V_{КОЛ} \quad (1)$$

$$S_{ОБ} : V_B = x : y \quad (2)$$

$$V_{ОБ} = a \times b \times h \quad (3)$$

$$S_{ОБ} = 2 \times a \times b + 2 \times (a + b) \times h, \text{ где} \quad (4)$$

V_B – объем воды в колбе, см^3;

$V_{ОБ}$ – объем образца в колбе, см^3;

$V_{КОЛ}$ – объем используемой колбы, см^3 (см. п. 11.1.);

$S_{ОБ}$ – искомая поверхность образца, см^2;

$S_{ОБ} : V_B = x : y$ – численное значение отношения величины поверхности образца к объему воды (заданное по методике пробоподготовки);

a – длина образца, см (искомая величина);

$b = 2$ *см* – ширина образца (постоянная произвольно заданная величина);

h – толщина образца, см (измеряемая величина).

Для упрощения задачи исследуемый образец представляем в виде параллелепипеда длиной (a) см, постоянной шириной 2 см (чтобы образец мог пройти в горловину колбы), толщиной (h) см (измеряется при подготовке образца к анализу). При этом пренебрегаем численным значением площади торцов, образующихся при нарезании образца.

Решая систему уравнений (1—4), получаем выражение длины (a) образца в виде:

$$a_{\hat{I}\hat{A}} = \frac{V_{\hat{E}\hat{I}\hat{E}}}{2\frac{y}{x}(b+h)+bh} \tag{5}$$

Зная численное значение длины образца (a) можно вычислить объем образца ($V_{ОБ}$):

$$V_{ОБ} = a \times b \times h \tag{6}$$

и объем воды в колбе (V_B):

$$V_B = (y : x) \times S_{ОБ}, \text{ где} \tag{7}$$

$$S_{ОБ} = 2 \times a \times b + 2 \times (a + b) \times h \tag{8}$$

Получив численное значение длины образца a, образец изделия нарезают на полоски необходимых размеров, помещают в колбу и заливают дистиллированной водой.

12. Подготовка пробы для анализа

Объем пробы для анализа – 10 см^3. Для получения одного результата измерения отбирают две одинаковые пробы воды или водной вытяжки.

При отсутствии возможности немедленного газохроматографического анализа вода или водная вытяжка из материала (без исследуемого образца) хранятся в стеклянной емкости с притертой пробкой, заполненной под пробку, в защищенном от света прохладном месте. Срок хранения пробы – не более 1 суток при температуре 4—8 °С. Если проба воды хранилась в холодильнике, то перед анализом ее надо выдержать 2 ч при комнатной температуре.

13. Выполнение измерений

После выхода хроматографа и дозатора равновесного пара на режим, 10 см^3 пробы воды помещают во флакон и проводят все необходи-

мые операции, описанные в п. 8.7. По окончании времени термостатирования вводят иглу трубопровода отбора пробы во флакон и одновременно нажимают клавишу «Старт» на панели хроматографа. По окончании хроматографического анализа производят определение времен удерживания, расчет площадей пиков, идентификацию и количественный расчет обнаруженных соединений на каждом канале.

Для получения результата измерений концентраций веществ проводят два анализа одной водной вытяжки.

Если значение концентрации одного или нескольких веществ превышают верхний предел диапазона градуировки хроматографа, то анализируемый раствор необходимо разбавить и провести анализ разбавленного раствора.

Каждый рабочий день перед проведением анализов пробы воды или водных вытяжек из исследуемых образцов необходимо проверять чистоту используемой для их приготовления дистиллированной воды и газохроматографической системы в целом, проводя один анализ дистиллированной воды.

14. Обработка результатов измерений

Концентрацию (C) каждого определяемого вещества, содержащегося в пробе, рассчитывают по установленным в п. 8.7 индивидуальным градуировочным зависимостям.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений.

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение прибора.

15. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости:

$$\frac{2\cdot|\tilde{O}_1 - \tilde{O}_2|\cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \le r, \text{ где} \qquad (9)$$

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

r – значение предела повторяемости (табл. 2).

При невыполнении условия выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

16. Оформление результатов измерений

Результат анализа представляют в виде:

($\bar{O} \pm \Delta$), мг/дм^3 при вероятности $P = 0,95$, где

$\bar{O}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/дм^3;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/дм^3;

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{O}}{100}, \text{ где} \qquad (10)$$

δ – границы относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл. 2), %.

Если содержание компонента меньше нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«содержание вещества в пробе менее 0,005 мг/дм^3»*.

** 0,005 мг/дм^3 предел обнаружения для ароматических углеводородов, гексана, гептана.*

17. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». Проводится не реже одного раза в квартал, а также после ремонта хроматографа, при замене капиллярных колонок, чистке детектора и т. д. Частота контроля может быть увеличена при большой интенсивности работы прибора.

17.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики (ГХ) проводят в начале каждой серии анализов. Измерения проводят на одном из градуировочных растворов (середина градуировочного диапазона).

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для градуировочного раствора, используемого для контроля, сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(\tilde{O} - C) \cdot 100}{C} \leq B, \text{ где} \qquad (11)$$

X – концентрация вещества в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора веществ, взятая для контроля стабильности ГХ, мкг/см^3;

B – норматив контроля стабильности ГХ, % (B = 14 %, при P = 0,95).

Если величина расхождения (А) превышает норматив контроля стабильности ГХ, делают вывод о невозможности применения ГХ для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности ГХ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 8.7.

17.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$\tilde{N}_д \geq \Delta_{\tilde{e},\tilde{O}} + \Delta_{\tilde{e},\tilde{O}\check{y}}, \text{ где} \qquad (12)$$

$\pm\Delta_{\tilde{e},\tilde{O}}$ ($\pm\Delta_{\tilde{e},\tilde{O}\check{y}}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно), мг/дм^3, при этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta, \text{ где}$$

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/дм^3;

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \tilde{O}}{100}, \text{ где}$$

δ – границы относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл. 2), %.

Контрольный параметр процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{O}\check{y} - \bar{O} - C_д, \text{ где} \qquad (13)$$

$\bar{O}\check{y}$, $\bar{O}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 15) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/дм^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$\hat{E} = \sqrt{D^2_{\ddot{e},\bar{O}\hat{y}} + D^2_{\ddot{e},\bar{O}}} \qquad (14)$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (15)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (15) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (15) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

17.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R)

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le R, \text{ где} \qquad (16)$$

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/дм^3;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 2), %.

gost.e-ecolog.ru