МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.511-2013

МАССОВАЯ ДОЛЯ МЕТАНА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара

Ростов-на-Дону
2013

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук; Н.С. Тамбиева, О.А. Михайленко

3 СОГЛАСОВАН с ФГБУ «НПО «Тайфун» 19.12.2012
и УМЗА Росгидромета 05.02.2013

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 07.05.2013

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики измерений № 511.01.00175-2012 от 27.08.2012

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.511-2013 от 22.02.2013
Внесен в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора за номером ФР.1.31.2013.15876

7 ВЗАМЕН РД 52.24.511-2002 Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли метана в донных отложениях парофазным газохроматографическим методом

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2013

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 2
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 2
4.2 Реактивы и материалы 4
5 Метод измерений 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 5
7 Требования к квалификации операторов 5
8 Требования к условиям измерений 6
9 Подготовка к выполнению измерений 6
9.1 Отбор и хранение проб 6
9.2 Приготовление растворов и реактивов 7
9.3 Подготовка флаконов 7
9.4 Подготовка хроматографических колонок 8
9.5 Подготовка хроматографа 9
9.6 Подготовка устройства для ввода пробы в хроматограф 10
9.7 Приготовление градуировочного раствора 10
9.8 Приготовление градуировочных образцов 11
9.9 Определение коэффициента пересчета метана по ацетону 12
10 Порядок выполнения измерений 13
10.1 Выполнение измерений 13
10.2 Мешающие влияния и их устранение 14
11 Обработка результатов измерений 14
12 Оформление результатов измерений 16
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 16
13.1 Общие положения 16
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 17
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 17
Приложение А 18
(справочное) 18
Пример хроматограммы равновесного пара метана и ацетона 18

Введение

В поверхностных водах метан образуется биогенным путем и является конечным звеном сложных цепей трансформации органических соединений. Метан образуется в результате воздействия различных видов микроорганизмов на органическое вещество, образуемое как в самом водоеме, так и поступающее извне вследствие хозяйственной деятельности человека. Метанообразующие бактерии составляют большую и многообразную группу (несколько десятков видов) анаэробных бесспоровых организмов, имеющих общую способность продуцировать метан в процессе анаэробного дыхания. В основном метанообразование происходит в донных отложениях.

Максимальное количество метанобразующих бактерий обнаруживается в слое ДО от 2 до 17 см. В этом же слое выявлено и более высокое (иногда на порядок и более) содержание метана по сравнению с поверхностным слоем от 0 до 2 см. Невысокое содержание метанообразующих бактерий в слое от 0 до 2 см связывают чаще всего с сульфатредуцирующими бактериями, являющимися конкурентами метаногенов за субстрат, а низкое содержание метана в нем - с метанокисляющими бактериями и с тем, что поверхностный слой ДО более всего подвержен механическому воздействию (течение, сгонно-нагонные явления, судоходство и т.д.), благодаря которому метан легко переходит в водную толщу. Поэтому для получения представления о реальном содержании метана в ДО следует отбирать пробу в подповерхностном слое, предпочтительно на глубине от 2 до 5 см.

Содержание метана зависит от литологического состава ДО, наибольшее содержание его обнаруживается в ДО с высоким содержанием глинистой фракции, наименьшее - в песчаных отложениях, где при высоком окислительно-восстановительном потенциале и низком содержании органического вещества метаногенез практически не идёт. В этом случае метанообразование происходит над песком, в так называемом наилке, и в придонных слоях воды.

Высокое содержание метана (от десятков до сотен микрограммов на 1 г ДО и более) обнаруживается на участках водных объектов, подверженных антропогенной нагрузке, в частности, в местах поступления хозяйственно-бытовых сточных вод, сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей, пищевой промышленности, в местах значительного нефтяного загрязнения, а также в высокопродуктивных рыборазводных прудах и т.д.

Простая и экспрессная методика определения метана газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара позволяет осуществлять оперативную оценку степени загрязнения водного объекта органическими веществами и оконтуривание зоны распространения поступающего антропогенного загрязнения. Измерения можно выполнять как в стационарной лаборатории, так и в передвижной лаборатории непосредственно на водном объекте при наличии портативного газового хроматографа.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ ДОЛЯ МЕТАНА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара

Дата введения – 2012-03-04

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее - методика) массовой доли метана в диапазоне от 0,02 до 30 мкг/г в пробах влажных донных отложений (далее – ДО) газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара (АРП).

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

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

ГОСТ 17.1.5.01-80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность.

ГОСТ 14.1.5.04-81 Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения природных вод

ГОСТ Р 51592-200 Вода. Общие требования к отбору проб

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

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

РД 52.24.609-99 Методические указания. Организация и проведение наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях.

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Предел обнаружения метана составляет 0,01 мкг/г для ДО.

Таблица 1 - Диапазон измерений массовой доли метана, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой доли X, мкг/г ДО	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/г ДО	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/г ДО	Показатель точности (границы погрешности) ±Δ, мкг/г ДО
От 0,02 до 3,0 включ.	0,14·X	0,17·X	0,01+0,33·X
Св. 3,0 до 30 включ.	0,11·X	0,14·X	0,28·X

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Хроматограф газовый Цвет-500, Цвет-800, Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором (далее - ПИД).

4.1.2 Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета 0,001 г.

4.1.3 Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 - 1 шт.

4.1.4 Микрошприцы вместимостью 1 мм^3 - 1 шт., 10 мм^3 - 1 шт., 25 мм^3 - 1 шт., 50 мм^3 - 1 шт., 100 мм^3 - 1 шт., 500 мм^3 - 1 шт. компании «Hamilton».

4.1.5 Шприцы медицинские со стеклянным поршнем с иглами инъекционными по ТУ 64-1-378-90 вместимостью 1 и 2 см^3 или шприцы

газовые любого типа, например, компании «Hamilton» вместимостью 1 и 2 $см^3$.

4.1.6 Секундомер механический СОПпр-2а-3-000 по ТУ 25.1894.003-90.

4.1.7 Термометр жидкостной стеклянный лабораторный любого типа по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения от 0 °С до 50 °С с ценой деления не более 0,5 °С.

4.1.8 Дозатор пипеточный ЛЕНПИПЕТ, ДПОПц-1-1000-5000 объем дозирования от 1000 до 5000 $мм^3$ (от 1 до 5 $см^3$), кат. № 4027682, по ТУ 9452-002-33189998-2002.

4.1.9 Цилиндр мерный исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 $см^3$ - 1 шт.

4.1.10 Стакан, тип В, исполнения 1, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 $см^3$ – 1 шт.

4.1.11 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ – 19/9.

4.1.12 Колонка набивная хроматографическая стеклянная с внутренним диаметром от 2 до 3 мм, длиной 3 м, входящая в комплект хроматографа.

4.1.13 Колонка кварцевая капиллярная длиной 30 м, диаметром 0,53 мм с привитой фазой 5 % фенилметилполисилоксана (SE-54, HP-5, DB-5, ZB-5, и др.), с толщиной плёнки неподвижной фазы от 3 до 5 мкм; кварцевая капиллярная колонка с фазой FFAP (DB-FFAP, HP-FFAP, BP21) или Carbowax 20 M (DB-WAX, ZB-WAX) длиной 30 м, диаметром 0,32 мм, с толщиной пленки неподвижной фазы от 0,25 до 0,50 мкм.

4.1.14 Флаконы для АРП - флаконы аптечные с навинчивающимися пробками по ТУ 64-2-109-82 номинальной вместимостью 30 $см^3$ и 50 $см^3$ или флаконы импортные (например, фирмы Agilent Technologies: виалы вместимостью 20 $см^3$ кат. 5182-0837, крышки алюминиевые обжимные кат. 9301-0718, септы кат. 9301-0976, обжимное устройство кат. 5040-4669, разжимное устройство кат. 5040-4671).

4.1.15 Трубка капиллярная из фторопласта Ф-4 МБ 3,0×1,0×1,0 по ТУ 6-05-041-760-83 длинной 1,5-2,0 м.

4.1.16 Резиновые вкладыши для пенициллиновых флаконов.

4.1.17 Капельница исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 25 $см^3$ – 1 шт.

4.1.18 Колба коническая, тип Кн, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 с притертой стеклянной пробкой вместимостью 1000 $см^3$ - 1 шт.

4.1.19 Чашка кристаллизационная цилиндрическая ЧКЦ (кристаллизатор) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 номинальной вместимостью 2500 $см^3$.

4.1.20 Блок-дозатор равновесного пара (далее - ДРП) к хроматографу.

4.1.21 Генератор водорода любой марки, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

4.1.22 Компрессор любого типа для питания воздухом детектора газового хроматографа.

4.1.23 Насос вакуумный любого типа.

4.1.24 Дночерпатель трубчатый гидрохимический ДТ-3, штанговый ГР-91, трубка ГОИН ТГ-1/ТГ-1,5 или батометр универсальный БУ-5.

4.1.25 Шпатель пластмассовый.

4.1.26 Шприцы инъекционные однократного применения по ГОСТ 24864-91 вместимостью 1, 2, 5 $см^3$.

4.1.27 Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур до 200 °С.

4.1.28 Термостатируемая баня (водяной термостат) любого типа, обеспечивающий температуру (50±1) °С.

4.1.29 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.30 Холодильник бытовой.

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, посуды и оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Метан газообразный чистый по ТУ 51-841-87 с содержанием основного вещества не менее 99,9 % (баллон емкостью от 1 до 12 $дм^3$ с редуктором).

4.2.2 Ацетон особой чистоты ОС.Ч. 9-5 ОП-2 по ТУ 2633-039-44493179-00.

4.2.3 Хромосорб W-AW (фракция от 0,25 до 0,31 мм или от 0,20 до 0,25 мм) с 10 %-ной или 15 %-ной нанесенной неподвижной фазы FFAP (сополимер полиэтиленгликоля с 2-нитротерефталевой кислотой); Porapak Q или Porapak N, MESH 50-80 или силохром С-120 (фракция от 0,315 до 0,5 мм).

4.2.4 Хлорид ртути (II) (сулема) по ТУ 2624-001-48438881-98, ч.д.а.

4.2.5 Азот нулевой, марка «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный ос. ч. (1 сорт) по ГОСТ 9293-74.

4.2.6 Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

4.2.7 Стекловата силанизированная, например, фирмы SUPELCO, кат. номер 20411.

4.2.8 Пленка из фторопласта-4 марки КО по ГОСТ 24222-80 толщиной от 0,01 до 0,02 мм и 0,04 мм.

4.2.9 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Примечание - Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой доли метана газохроматографическим методом основано на анализе равновесного пара над водой, в которую помещена аликвота ДО, нагретой в герметично закрытом флаконе до температуры (50±1) °С.

Качественную идентификацию метана осуществляют по времени удерживания при сравнении хроматограмм пробы и градуировочного образца.

Расчет количественного содержания метана проводят по соотношениям высот или площадей хроматографических пиков на хроматограммах градуировочного образца и пробы воды.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой доли метана в пробах ДО соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 1, 2 и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Приготовление градуировочного раствора метана следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

6.5 Оператор, выполняющий измерения на хроматографе должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием и сжатыми газами.

6.6 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 2 лет, владеющих техникой газохроматографического анализа и освоивших методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С ..... (20±5) ;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- влажность воздуха, % при 25 °С ..... не более 80;
- напряжение в сети, В ..... 220±10;
- частота переменного тока в сети питания, Гц ..... 50±1.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор проб для выполнения измерений массовой доли метана в ДО производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01, ГОСТ Р 51592, РД 52.24.609-99 трубками различной конструкции или дночерпателями в зависимости от задач исследования. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Пробу для определения метана следует отбирать из слоя ДО от 2 до 5 см, однако при выполнении специальных исследований проба может отбираться в слоях, заданных программой работ. Вследствие высокой летучести метана отбор аликвоты пробы для анализа производят на водном объекте сразу после подъема образца на поверхность.

9.1.2 Если для отбора ДО применяют устройства, не нарушающие их стратификацию (трубки ГОИН ТГ-1/ТГ-1,5), то ДО имеют вид керна: при помощи линейки аликвота пробы может быть отобрана на любом необходимом отрезке керна. Для проб отобранных штанговым дночерпателем или аналогичным устройством, предварительно пластмассовым шпателем снимают верхний слой толщиной от 2 до 3 $см^3$.

9.1.3 Для отбора аликвоты пробы ДО применяют пластмассовую трубку с поршнем. В качестве пробоотборника можно использовать пластиковые (инъекционные) шприцы вместимостью от 1 до 5 $см^3$ с отрезанной нижней частью. Пробоотборник вдавливают в образец ДО с таким расчетом, чтобы объем отобранной аликвоты составил от 0,5 до 4 $см^3$ в зависимости от вида и степени загрязненности образца (для песчаных ДО объем должен составлять от 2 до 4 $см^3$, а для илистых не более 1 $см^3$). Если ДО имеют жидкую консистенцию, вдавливая пробоотборник, следует одновременно поднимать поршень.

9.1.3 После отбора пробу выдавливают поршнем в предварительно взвешенный вместе с пробкой флакон заполненный водой, содержащей 3 капли раствора хлорида ртути (II) (см. 9.3) и немедленно герметично закрывают. Резьба флакона не должна быть загрязнена ДО во избежание утечки метана. В случае необходимости загрязнение удаляют ватой,

смоченной дистиллированной водой. После герметизации пробу энергично встряхивают, чтобы не осталось слипшихся комочков.

9.1.4 Для анализа аликвоту ДО отбирают одновременно в три флакона: два – для измерения массовой доли метана и один флакон резервный. Одновременно в заранее взвешенные промаркированные бюксы отбирают навеску (от 3 до 5 г) ДО для определения массовой доли сухого остатка в образце.

9.1.5 Законсервированные пробы воды могут храниться в течение недели при температуре от 4 до 6 °С и в течение 3 суток при температуре не выше 20 °С. Транспортируют и хранят флаконы в горизонтальном положении.

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Вода, не содержащая метан

Дистиллированную воду кипятят в течение 30 мин в конической колбе вместимостью 1000 $см^3$, охлаждают в кристаллизаторе с водой, имеющей температуру не выше 10 °С. После охлаждения воды до комнатной температуры колбу закрывают притертой стеклянной пробкой. Если температура воды в кристаллизаторе поднимается выше 10 °С, добавляют лед. Хранят не более суток.

9.2.2 Раствор хлорида ртути (II)

В стакане растворяют 3,7 г хлорида ртути (II) в 50 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хлорида ртути (II) переносят в склянку из темного стекла. Раствор устойчив.

9.3 Подготовка флаконов

9.3.1 В качестве флаконов для АРП с ручным вводом проб используют стеклянные (аптечные) флаконы номинальной вместимостью 30 $см^3$ (полной вместимостью (43±1) $см^3$). Флаконы должны быть снабжены навинчивающимися пластмассовыми крышками.

Для отбора аликвоты равновесного пара в крышке флакона просверливают отверстие диаметром от 1,5 до 2,0 мм для ввода иглы шприца. Герметизацию аптечных флаконов осуществляют с помощью резинового вкладыша от пенициллинновых флаконов, у которого срезают выступающую часть. Уплотнение осуществляют гладкой стороной вкладыша.

Резину от контакта с пробой защищают прокладкой, вырезанной из фторопластовой пленки толщиной 0,04 мм. Фторопластовая прокладка заменяется после каждого определения.

9.3.2 Флаконы подбирают таким образом, чтобы их вместимость отличалась не более, чем на (± 0,5) $см^3$. Для этого флакон полностью заполняют водой при комнатной температуре (если вода образует

выпуклый мениск, излишек снимают стеклянной палочкой), полностью переносят воду из флакона в мерный цилиндр вместимостью 50 см^3 и измеряют ее объем, равный полной вместимости флакона.

9.3.3 При использовании ДРП объем воды во флаконе рассчитывают в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.3.4 При отсутствии флаконов с номинальной вместимостью 30 см^3 (полной вместимостью (43±1) см^3) и отсутствии ДРП допускается использовать для ручного отбора равновесного пара флаконы с номинальной вместимостью 50 см^3 или импортные флаконы номинальной вместимостью 20 см^3 (полной вместимостью 21 см^3).

9.3.5 Флаконы тщательно промывают горячей водопроводной водой, очищают механическим путем от налипших взвешенных частиц, ополаскивают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при температуре 120 °С не менее 2 ч.

9.3.6 В чистый флакон наливают (36±1) см^3 воды, не содержащей метана (9.2.1), добавляют 3 капли раствора хлорида ртути (II) (9.2.2), герметично закрывают и взвешивают (данные записывают). В таком виде хранят не более 3-5 дней до отбора проб.

9.4 Подготовка хроматографических колонок

9.4.1 Колонку хроматографическую стеклянную промывают ацетоном, сушат при температуре от 100 °С до 110 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой (см. 4.2.3). Для заполнения хроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном волокна из стеклоткани (см. 4.2.7) и присоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым концом при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку от 35 до 45 см^3/мин, выдерживают колонку при температуре от 50 °С до 60 °С в течение 30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2 град/мин до 180 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8 ч.

Во время кондиционирования рекомендуется три раза ввести в колонку равновесный с дистиллированной водой пар. Для этого во флаконы для АРП помещают дистиллированную воду, оставляя 5 см^3 газовой фазы, помещают в термостат с температурой (50±1) °С, выдерживают в течение 15 мин, производят отбор пара и ввод в колонку.

9.4.2 Кварцевые капиллярные колонки кондиционируют в соответствии с рекомендациями производителя в прилагаемом паспорте не подсоединяя к детектору. Во время кондиционирования необходимо ввести 0,6 $см^3$ равновесного с дистиллированной водой пара.

9.5 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования колонки её подсоединяют к детектору, устанавливают требуемый расход газа-носителя (азота) через колонку и проверяют герметичность соединений. Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. При использовании набивной колонки после выхода прибора на рабочий режим вводят в хроматограф несколько раз 2 $см^3$ равновесного пара градуировочного образца, приготовленного по 9.8.2.

Условия хроматографирования, обеспечивающие наилучшее разделение пиков следует устанавливать свои для каждого конкретного хроматографа и колонки, исходя из приведённых ниже рекомендаций.

Для набивной колонки:

- температура испарителя.....от 120 °С до 130 °С;
- температура колонки.....70 °С (FFAP) или 35 °С (Porapak);
- температура детектора..... от 180 °С до 200 °С;
- расход водорода .....от 28 до 30 $см^3$/мин;
- расход азота через колонку..... от 28 до 30 $см^3$/мин;
- расход воздуха.....от 280 до 300 $см^3$/мин;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца).....240 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе - в зависимости от измеряемых концентраций.

Для капиллярной колонки:

- температура испарителя .....150 °С;
- температура детектора .....200 °С;
- расход газа-носителя через колонку .....2 $см^3$/мин;
- расход водорода .....от 28 до 30 $см^3$/мин;
- расход воздуха .....от 280.до 300 $см^3$/мин;
- деление потока .....от 1:2 до 1:3;
- режим программирования температуры термостата колонки: изотерма при 40 °С в течение 6 мин, затем повышение температуры со скоростью 20 °С/мин до 120°С;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца) .....240 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

9.6 Подготовка устройства для ввода пробы в хроматограф

Отбор и ввод в хроматограф равновесного пара осуществляют с помощью ДРП при наличии его в комплекте хроматографа. Подготовку ДРП осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации. При отсутствии ДРП аликвоту равновесного пара отбирают и вводят в хроматограф вручную шприцем.

Шприц непосредственно перед отбором равновесного пара подогревают, наполняя его несколько раз водой, не содержащей метана, с температурой (50±1) °С. Внутренняя поверхность шприца должна быть влажной, однако присутствие в шприце капель воды недопустимо.

9.7 Приготовление градуировочного раствора

В качестве градуировочного раствора используют насыщенный при определенной температуре раствор метана в воде.

Для приготовления градуировочного раствора флакон для АРП номинальной вместимостью 50 $см^3$ заполняют доверху водой, не содержащей метана, закрывают крышкой, переворачивают вверх дном в заполненном водой кристаллизаторе и под водой открывают крышку (во флаконе не должно быть пузырьков воздуха. Трубку (см. 4.1.15), присоединенную к редуктору баллона с метаном, опускают в кристализатор с водой, осторожно открывают редуктор, устанавливают скорость один-два пузырька в секунду, подводят трубку во флакон и вытесняют метаном от 15 до 20 $см^3$ воды из флакона. Трубку убирают, под водой завинчивают крышку флакона и закрывают баллон с метаном. Смешивают метан с водой и хранят в перевернутом положении (пробкой вниз) в холодильнике в течение 2 недель. Сразу готовят не менее шести флаконов с градуировочными растворами.

Перед использованием флакон встряхивают в течение 3-5 мин для установления равновесия, укрепляют вверх дном в штативе и выдерживают не менее 8 ч в месте, защищенном от сквозняков и прямого солнечного света. Эту процедуру удобно проводить в конце рабочего дня, оставляя флаконы на ночь. Рядом ставят стакан с водой, в который помещают термометр. Массовая концентрация C_i, соответствующая растворимости метана в воде при нормальном давлении при температуре от 15 °С до 34 °С, представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Массовая концентрация метана в градуировочных растворах C_i, мкг/см^3 при нормальном атмосферном давлении в зависимости от температуры

Температура воды $T_в$., °С	Массовая концентрация метана, C_i, мкг/см^3	Температура воды $T_в$., °С	Массовая концентрация метана, C_i, мкг/см^3
15	26,9	23	23,2
16	26,4	24	22,7
17	25,9	25	22,3
18	25,4	26	21,9
19	24,9	27	21,5
20	24,5	28	21,1
21	24,0	29	20,8
22	23,6	30	20,4

9.8 Приготовление градуировочных образцов

9.8.1 Отбор аликвоты градуировочного раствора метана для приготовления градуировочных образцов осуществляют из флакона, укрепленного в штативе вверх дном. Через отверстие в крышке, вводят иглу микрошприца в раствор примерно на 2 см и отбирают необходимую аликвоту.

9.8.2 Для приготовления градуировочных образцов шесть флаконов для АРП заполняют водой, не содержащей метан, оставляя 5 см^3 газовой фазы, и герметично закрывают. Микрошприцами вместимостью 10 мм^3, 50 мм^3, 100 мм^3, 500 мм^3 отбирают 9,0; 25; 50; 100; 200; 300 мм^3 градуировочного раствора метана и вводят иглу шприца во флакон (для АРП) через отверстие в крышке. Переворачивают флакон вверх дном и вводят градуировочный раствор из шприца в воду.

Аликвоты градуировочного раствора метана объемом от 9 до 25 мм^3 отбирают из одного флакона; от 50 до 100 мм^3 – из второго флакона; а при объеме свыше 200 мм^3 каждую аликвоту отбирают из отдельного флакона.

При массовой концентрации метана в градуировочном растворе 24,5 мкг/см^3, содержание метана в градуировочных образцах равно, соответственно, 0,221; 0,613; 1,23; 2,45; 4,90; 7,35 мкг.

При использовании градуировочного раствора с другой массовой концентрацией содержание метана в приготовленных образцах q_m, мкг, рассчитывают по формуле

$$q_m = \frac{C_i \cdot V_i}{1000}, \qquad (1)$$

где C_i – массовая концентрация метана в градуировочном растворе, мкг/см^3;

V_i – объем градуировочного раствора метана, отбираемый для приготовления градуировочного образца, мм^3;

1000 – коэффициент перевода кубических миллиметров в кубические сантиметры, мм^3/см^3.

Градуировочные образцы готовят перед использованием.

9.8.3 *Процедура приготовления градуировочных образцов на основе* водного раствора метана длительна по времени, связана с некоторыми сложностями и неудобна при регулярном использовании, поэтому в качестве градуировочных образцов при выполнении измерений объемной концентрации метана в пробах воды допустимо использовать растворы ацетона. Для приготовления градуировочных образцов флаконы заполняют водой, не содержащей метан, оставляя 5 $см^3$ газовой фазы. Микрошприцами вместимостью 1 $мм^3$ и 10 $мм^3$ во флаконы вводят 0,3; 0,8; 1,7; 3,4; 6,8; 10 $мм^3$ ацетона (непосредственно в воду), что соответствует 238; 634; 1346; 2693; 5386; 7920 мкг ацетона в образце, и герметично их закрывают.

Можно приготовить образцы с другим содержанием ацетона. Содержание ацетона q_a, мкг, рассчитывают по формуле

$$q_a = \rho \cdot V_i \cdot 1000 \quad , \qquad (2)$$

где ρ – плотность ацетона при 20 °С, г/$см^3$ (мг/$мм^3$);

V_i - объем градуировочного раствора ацетона, отбираемый для приготовления градуировочного образца, $мм^3$;

1000 - коэффициент перевода миллиграммов в микрограммы, мкг/мг.

9.9 Определение коэффициента пересчета метана по ацетону

9.9.1 Для установления коэффициента пересчета метана по ацетону готовят образцы, содержащие одновременно ацетон и метан. Для этого пять флаконов для АРП заполняют водой, не содержащей метан, оставляя 5 $см^3$ газовой фазы. Микрошприцами вместимостью 1 $мм^3$ и 10 $мм^3$ во флаконы вводят 0,3; 0,8; 1,7; 3,4; 6,8; 10 $мм^3$ ацетона (непосредственно в воду) и герметично их закрывают. После этого микрошприцами вместимостью 10 $мм^3$, 25 $мм^3$, 50 $мм^3$, 100 $мм^3$ и 500 $мм^3$ через отверстие в крышке во флаконы вводят соответственно 9,0; 25; 50; 100; 200; 300 $мм^3$ градуировочного раствора метана. Содержание метана и ацетона в полученных образцах q_m и q_a, мкг, рассчитывают по формуле (1) и (2).

Выполняют анализ равновесного пара в соответствии с 10.1. Для каждого из растворов выполняют три параллельных измерения, для чего заполняют одновременно по три флакона. Измеряют высоты или площади хроматографических пиков метана и ацетона, принимая за результат среднее арифметическое из трех параллельных измерений.

Коэффициент пересчета b, учитывающий особенности распределения метана и ацетона в системе вода - равновесный пар, характеристики хроматографа ДРП, хроматографической колонки и т.п., рассчитывают по формулам

$$b = \frac{h_m \cdot q_a}{h_a \cdot q_m}, \qquad (3)$$

или

$$b = \frac{S_m \cdot q_a}{S_a \cdot q_m}, \quad (4)$$

где h_m и h_a - высоты хроматографических пиков метана и ацетона, соответственно, мм (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

S_m и S_a - площади хроматографических пиков метана и ацетона, соответственно, мм^2 (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

Значения коэффициента пересчета b, полученные при выполнении измерений всех образцов усредняют, если они отличаются друг от друга не более, чем на (± 15) %.

Коэффициент пересчета b, устанавливают при замене газохроматографической колонки или изменении чувствительности детектора хроматографа, но не реже 1 раза в год.

9.9.2 Пример хроматограммы равновесного пара метана и ацетона на капиллярной колонке приведен в приложении А.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Выполнение измерений

10.1.1 Перед выполнением измерений флаконы с пробами взвешивают и рассчитывают массу ДО, помещенных во флакон.

10.1.2 Флаконы с пробой помещают в термостатируемую баню при температуре (50±1) °С и выдерживают (30±0,5) мин для установления равновесия. В течение этого времени флаконы не менее четырех раз энергично встряхивают. Если выполняют анализ серии проб, флаконы помещают в термостат поочередно так, чтобы время установления равновесия во всех флаконах было одинаковым – (30±0,5) мин.

При отборе и вводе равновесного пара с помощью предварительно подогретого шприца вводят иглу шприца во флакон, 3-4 раза заполняют шприц и выталкивают равновесный пар обратно во флакон, затем отбирают 0,3 см^3 пара (при использовании капиллярной колонки) или 2,0 см^3 (при использовании набивной колонки) и немедленно вводят в испаритель хроматографа.

ВНИМАНИЕ! ИГЛА ШПРИЦА НЕ ДОЛЖНА КАСАТЬСЯ ПРОБЫ ВОДЫ!

10.1.3 При использовании ДРП отбор и ввод аликвоты пара осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации. При этом, в зависимости от размера петли, устанавливают такое деление потока, чтобы объем пара, попадающий в капиллярную колонку был примерно 0,1 см^3.

10.1.4 Одновременно с анализом проб воды выполняют анализ градуировочных образцов (см. 9.8) во флаконах такой же вместимости. Для выполнения количественных расчетов объемной концентрации метана в качестве градуировочного образца следует из приведенных в 9.8 выбирать такой, высота пика на хроматограмме которого отличается от высоты пика метана на хроматограмме анализируемой пробы не более, чем в полтора раза.

10.1.5 Если высота пика метана на хроматограмме превышает верхний предел детектирования, то из другого флакона в испаритель хроматографа микрошприцем вводят меньшую аликвоту равновесного пара (от 50 до 100 мм^3), либо увеличивают деление потока так, чтобы высота пика оказалась в пределах диапазона детектирования. При изменении деления потока необходимо одновременно выполнить анализ градуировочных образцов с более высокой концентрацией метана.

10.2 Мешающие влияния и их устранение

Определению массовой доли метана в ДО могут мешать низшие углеводороды (этан, бутан, пропан), пики которых не на всех колонках отделяются от пика метана. Однако содержание метана в ДО, как правило, на два и более порядка выше, чем других низших углеводородов, поэтому мешающим влиянием последних можно пренебречь. При необходимости более точной идентификации и количественного определения метана при наличии мешающих веществ применяют набивные колонки с фазой Porapak Q (N) либо Силохром С-120.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Массовую долю метана в пробе ДО X, мкг/г, рассчитывают по формулам (5) и (6) при использовании в качестве градуировочных образцов растворов метана (см. 9.8.2) или по формулам (7) и (8) при использовании в качестве градуировочных образцов растворов ацетона (см. 9.8.3)

$$X = \frac{q_m \cdot h_x}{h_r \cdot m} \qquad (5)$$

$$X = \frac{q_m \cdot S_x}{S_r \cdot m}, \qquad (6)$$

$$X = \frac{q_a \cdot h_x}{h_{ar} \cdot b \cdot m}, \qquad (7)$$

$$X = \frac{q_a \cdot S_x}{S_{ar} \cdot b \cdot m}, \qquad (8)$$

где h_x – высота хроматографического пика метана на хроматограмме анализируемой пробы, мм (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

h_r – высота хроматографического пика метана на хроматограмме градуировочного образца, мм (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

S_x – площадь хроматографического пика метана на хроматограмме анализируемой пробы, мм^2 (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ·с или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

S_r – площадь хроматографического пика метана на хроматограмме градуировочного образца, мм^2 (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ·с или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала).

h_{ar} - высота хроматографического пика ацетона на хроматограмме градуировочного образца, мм (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

S_{ar} – площадь хроматографического пика ацетона на хроматограмме градуировочного образца, мм^2 (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ·с или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

m – масса ДО, помещенных во флакон, г.

11.2 При необходимости определяют влажность ДО, высушивая их навеску в бюксе до постоянной массы при 105 °С и производят соответствующий пересчет массовой доли метана на сухой остаток.

Массовую долю сухого остатка в образце анализируемых ДО М, отн. ед., определяют по формуле

$$M = \frac{m_{бс} - m_б}{m_{бвл} - m_б}, \quad (9)$$

где $m_{бс}$ – масса бюкса с высушенной до постоянной массы навеской ДО, г;

$m_б$ – масса пустого бюкса, г;

$m_{бвл}$ – масса бюкса с навеской ДО, г.

11.3 Массовую долю метана в пробе ДО в пересчете на сухой остаток X_1, мкг/г, рассчитывают по формулам (10) и (11) при использовании в качестве градуировочных образцов растворов метана (см. 9.8.2) или по формулам (12) и (13) при использовании в качестве градуировочных образцов растворов ацетона (см. 9.8.3)

$$X_1 = \frac{q_m \cdot h_x}{h_r \cdot m \cdot M}, \quad (10)$$

$$X_1 = \frac{q_m \cdot S_x}{S_r \cdot m \cdot M}, \quad (11)$$

$$X_1 = \frac{q_a \cdot h_x}{h_{ar} \cdot b \cdot m \cdot M}, \quad (12)$$

$$X_1 = \frac{q_a \cdot S_x}{S_{ar} \cdot b \cdot m \cdot M}. \quad (13)$$

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мкг/г } (P = 0,95), \quad (14)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, мкг/г, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77\ \sigma_r$); при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2;

$\pm\ \Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерений для данной концентрации метана (см. таблицу 2), мкг/г.

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности; последние не должны содержать более двух значащих цифр.

12.4 Допустимо представлять результат в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta_л\ (P = 0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \quad (15)$$

где $\pm\ \Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мкг/г.

12.5 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

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

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

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мкг/г, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (16)$$

где X_1, X_2 – результаты единичных измерений массовой доли метана в пробе ДО, мкг/г.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мкг/г, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (17)$$

где σ_r – показатель повторяемости методики, мкг/г (см. таблицу 2).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п. \quad (18)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (18) выполняют третье измерение из резервного флакона (по возможности) и для расчета среднего арифметического значения берут два наиболее близких результата.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

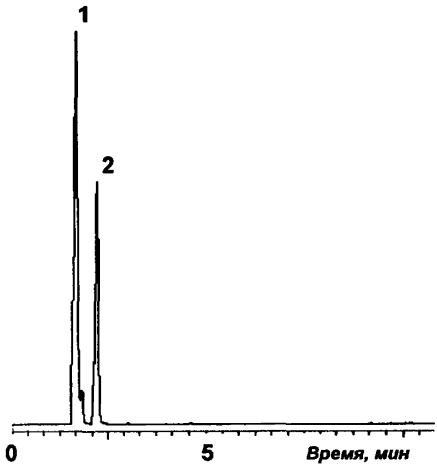
$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \quad (19)$$

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725 - 6 (раздел 5) или МИ 2881.

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

Приложение А
(справочное)

Пример хроматограммы равновесного пара метана и ацетона



1 – метан; **2** – ацетон

Рисунок 1 – Хроматограмма равновесного пара метана и ацетона на капиллярной колонке BP21 (FFAP)

Лист регистрации изменений

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

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

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 511.01.00175-2012

Методика измерений массовой доли метана в донных отложениях газохроматографическим методом,

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр. Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону, 344090, предназначенная для лабораторий, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод,

и регламентированная РД 52.24.511-2013 Массовая доля метана в донных отложениях. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара (23 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Диапазон измерений массовой доли метана, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой доли X, мкг/г ДО	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/г	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/г	Показатель точности (границы погрешности) ±Δ, мкг/г
От 0,02 до 3,0 включ.	0,14·X	0,17·X	0,01+0,33·X
Св. 3,0 до 30 включ.	0,11·X	0,14·X	0,28·X

Таблица 2 – Диапазон измерений массовой доли метана, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой доли, X, мкг/г влажных донных отложений	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/г	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/г
От 0,02 до 3,0 включ.	0,39·X	0,47·X
Св. 3,0 до 30 включ.	0,30·X	0,39·X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.511-2013 .

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

Дата выдачи свидетельства 27.08.2012.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru