МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.512-2012

ОБЪЕМНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕТАНА В ВОДАХ
Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара

Ростов-на-Дону
2012

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» 24.08.2012
и УМЗА Росгидромета 11.11.2012

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 12.11.2012

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики измерений № 512.01.00175-2011 от 27.12.2011

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.512-2012 от 22.11.2012
Внесен в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора за номером ФР.1.31.2013.15878

7 ВЗАМЕН РД 52.24.512-2002 Методические указания. Методика выполнения измерений концентрации метана в водах парофазным газохроматографическим методом

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2012

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 4
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 5
7 Требования к квалификации операторов 5
8 Требования к условиям измерений 5
9 Подготовка к выполнению измерений 6
9.1 Отбор и хранение проб 6
9.2 Приготовление растворов и реактивов 6
9.3 Подготовка флаконов 7
9.4 Подготовка хроматографических колонок 8
9.5 Подготовка хроматографа 8
9.6 Подготовка устройства для ввода пробы в хроматограф 9
9.7 Приготовление градуировочного раствора 9
9.8 Приготовление градуировочных образцов 10
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 15
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 15
13.1 Общие положения 15
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 16
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 16
Приложение А (справочное) Пример хроматограммы равновесного пара метана и ацетона 18

Введение

Метан широко распространен в природе и является компонентом химического состава практически всех типов вод. В природных водах метан имеет в основном биогенное происхождение и является конечным продуктом биохимического разложения широкого круга органических соединений, поступающих в водные объекты 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. Метанообразование, в основном, происходит в донных отложениях, но в хорошо прогретых слоях воды при высоком содержании органического вещества и дефиците кислорода метаногенез может идти и в поверхностных слоях воды, причем концентрация метана в этом слое может быть выше, чем в придонном.

Важным свойством метанобразующих бактерий является возможность быстро восстанавливать свою активность при возобновлении питания. Оценка интенсивности образования метана может дать информацию о поступлении в водный объект органических веществ, в том числе антропогенного происхождения.

В основном концентрации метана в пресноводных объектах варьируют от долей до сотен мм^3/дм^3. Предельная допустимая концентрация (ПДК) для водных объектов рыбохозяйственного назначения 0,01 мг/дм^3 (14 мм^3/дм^3 при нормальных условиях); ориентировочно-допустимый уровень (ОДУ) метана для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования соответствует 2,0 мг/дм^3 (2800 мм^3/дм^3).

Для рыборазводных прудов установлено, что при концентрации в воде метана до 60 мм^3/дм^3 гибель рыбы не наблюдается, при 140 мм^3/дм^3 отмечена гибель отдельных рыб, а при концентрации от 250 до 500 мм^3/дм^3 происходит массовая гибель рыбы. Определение растворенного метана в воде рыборазводных прудов используют для ранней диагностики стрессового состояния водоема.

Метан является чутким показателем загрязнения водного объекта органическими веществами. Для олиготрофных водоемов концентрация метана незначительна: от долей до нескольких единиц мм^3/дм^3; в мезотрофных оно выше, а в эвтрофных может достигать сотен мм^3/дм^3.

Многолетние наблюдения за поведением метана в природных водах и сопоставление его концентрации с содержанием основных загрязняющих веществ позволили дать оценку степени загрязненности водного объекта (в целом или отдельных его участков) при различной трофности. Ориентировочная оценка представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Ориентировочная оценка степени загрязненности водного объекта по концентрации метана

Оценка степени загрязненности	Концентрация метана в водном объекте, $мм^3/дм^3$	
	олиготрофном	эвтрофном
Условно чистые	До 2 включ.	До 20 включ.
Слабо загрязненные	Св. 2 до 4 включ.	Св. 20 до 40 включ.
Загрязненные	Св. 4	Св. 40 до 100 включ.
Очень загрязненные	-	Св. 100

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ОБЪЕМНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕТАНА В ВОДАХ Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара

Дата введения – 2012-12-10

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее - методика) объемной концентрации метана в диапазоне от 0,5 до 600 мм^3/дм^3 в пробах природных и очищенных сточных вод 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 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

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

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

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

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

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 2.

Предел обнаружения метана составляет 0,2 мм^3/дм^3.

Таблица 2 – Диапазон измерений объемной концентрации метана, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений объемных концентраций X, мм^3/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мм^3/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мм^3/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) ±Δ, мм^3/дм^3
От 0,5 до 70 включ.	0,03+0,060·X	0,05+0,083·X	0,1 + 0,21·X
Св. 70 до 600 включ.	3 + 0,035·X	4 + 0,052·X	9 + 0,13·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 Микрошприц вместимостью 1 мм^3 – 1 шт., 10 мм^3 – 1 шт., 100 мм^3 – 1 шт., 500 мм^3 – 1 шт., 1000 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, 2 см^3 или шприцы газовые любого типа, например, фирмы «Hamilton» вместимостью 1, 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 Цилиндры мерные 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 Колонка хроматографическая стеклянная с внутренним диаметром от 2 до 3 мм, длиной 3 м, входящая в комплект хроматографа.

4.1.12 Кварцевая капиллярная колонка с привитой фазой 5 % фенилметилполисилоксана (SE-54, HP-5, DB-5, ZB-5, и др.) длиной 30 м, диаметром 0,53 мм, с толщиной плёнки неподвижной фазы от 3,0 до 5,0 мкм; кварцевая капиллярная колонка с фазой FFAP (DB-FFAP, BP21 FFAP) или Carbowax 20 M длиной 30 м, диаметром 0,32 мм, с толщиной пленки неподвижной фазы от 0,25 до 0,52 мкм.

4.1.13 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).

4.1.14 Резиновые вкладыши для пенициллиновых флаконов.

4.1.15 Трубка капиллярная из фторопласта Ф-4 МБ 3,0Ч1,0Ч1,0 по ТУ 6-05-041-760-83 длинной 1,5-2,0 м.

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

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

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

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

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

4.1.21 Компрессор любого типа для питания воздухом детектора газового хроматографа.

4.1.22 Насос вакуумный любого типа.

4.1.23 Батометр любого типа вместимостью не менее 2 дм^3.

4.1.24 Ведро эмалированное вместимостью не менее 10 дм^3.

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

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

4.1.27 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.28 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 Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

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 объемной концентрации метана газохроматографическим методом основано на анализе равновесного пара над пробой воды, нагретой в герметично закрытом флаконе до температуры (50±1) єС.

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.

Газохроматографический анализ проб допускается выполнять либо в стационарной лаборатории либо, при наличии портативного хроматографа, в передвижной лаборатории непосредственно на водном объекте.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений метана в пробах природных и очищенных сточных вод 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 (20±5) °С ;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор проб для выполнения измерений концентрации метана производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Для предотвращения потерь метана аликвоты пробы для его определения отбирают в заранее подготовленные флаконы перед отбором аликвот для определения кислорода. Промежуток времени между отбором пробы из водного объекта и перенесением пробы во флаконы должен быть минимальным.

9.1.2 Если отбор проб воды из водного объекта производят батометром, то шланг батометра при заполнении флакона водой опускают до его дна, поднимая по мере заполнения флакона и позволяя части воды вылиться. Немедленно отбирают с помощью дозатора 5 $см^3$ воды из флакона, затем добавляют одну каплю консерванта (хлорида ртути (II)) и флакон герметично закрывают.

При отборе придонных проб воды необходимо, чтобы расстояние между батометром и дном водоема было не менее 0,5 м, в противном случае возможен захват метана из ила.

9.1.3 Допустимо отбирать аликвоту пробы поверхностного горизонта непосредственно из водного объекта (с мостков, лодки и др.). Для этого флакон опускают примерно на 20 $см^3$ ниже поверхности воды, слегка наклонив против течения и заполняют доверху. Немедленно отбирают с помощью дозатора 5 $см^3$ воды из флакона, затем добавляют консервант и флакон герметично закрывают.

9.1.4 При отсутствии батометра возможен отбор проб эмалированным ведром, с последующим погружением флакона в воду примерно до середины ведра (далее вода из ведра отбрасывается). Флакон заполняют доверху, отбирают дозатором 5 $см^3$ воды, консервируют и герметизируют пробу.

9.1.5 Законсервированные пробы воды могут храниться в течение недели при температуре 4°С и в течение 3 сут 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 метана

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 пенициллиновых 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, ополаскивают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при температуре 120єС не менее 2 ч. При необходимости флаконы очищают механическим путем от налипших взвешенных частиц.

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. Объемная концентрация C_i, соответствующая растворимости метана в воде при нормальном давлении при температуре от 15 °С до 34 °С, представлена в таблице 3.

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

Температура воды $T_{в.}$, °С	Объемная концентрация метана, C_i, мм^3/см^3	Температура воды $T_{в.}$, °С	Объемная концентрация метана, C_i, мм^3/см^3
15	39,7	25	34,0
16	39,1	26	33,5
17	38,5	27	33,0
18	37,9	28	32,5
19	37,3	29	32,1
20	36,7	30	31,6
21	36,2	31	31,4
22	35,6	32	31,0
23	35,1	33	30,6
24	34,5	34	30,2

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 в диапазоне объемных концентраций метана от 0,5 до 600 мм^3/дм^3 11 флаконов для АРП заполняют водой, не содержащей метан, оставляя 5 см^3 газовой фазы, и герметично закрывают. Микрошприцами вместимостью 1 мм^3, 10 мм^3, 50 мм^3, 100 мм^3, 500 мм^3 отбирают 0,6; 4,0; 10; 30; 50; 70; 100; 200; 300; 400 и 500 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 0,6 до 50 мм^3 отбирают из одного флакона; от 70 до 100 мм^3 – из второго флакона; а при объеме свыше 200 мм^3 каждую аликвоту отбирают из отдельного флакона.

При концентрации метана в градуировочном растворе 36,7 мм^3/см^3, содержание метана в градуировочных образцах равно, соответственно, 0,022; 0,147; 0,37; 1,10; 1,84; 2,57; 3,67; 7,34; 11,0; 14,7; 18,4 мм^3. Если объем воды во флаконе составляет 38 см^3, объемная концентрация метана в градуировочных образцах будет равна, соответственно, 0,58; 3,86; 9,74; 29,0; 48,4; 67,6; 96,6; 193; 289; 387 и 483 мм^3/дм^3.

При использовании градуировочного раствора с другой концентрацией содержание метана в приготовленных образцах q_m, мм^3, рассчитывают по формуле

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

где C_i – объемная концентрация метана в градуировочном растворе, мм^3/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.

Объемную концентрацию метана в градуировочных образцах C_o, мм^3/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_o = \frac{q_m \cdot 1000}{V}, \qquad (2)$$

где 1000 – коэффициент перевода кубических сантиметров в кубические дециметры, см^3/дм^3;

V – объем воды во флаконе, 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 для АРП (11 шт.) заполняют водой, не содержащей метан, оставляя 5 $см^3$ газовой фазы. Микрошприцами вместимостью 1 $мм^3$, 10 $мм^3$ и 25 $мм^3$ во флаконы вводят 0,1; 0,2; 0,4; 1,0; 1,8; 2,6; 4,0; 7,0; 11,0; 15,0; 25,0 $мм^3$ ацетона (непосредственно в воду) и герметично их закрывают.

9.9 Определение коэффициента пересчета метана по ацетону

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 0,4; 1,0; 2,0; 4,0; 10,0 $мм^3$ 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 3,0; 20; 50; 100; 300 $мм^3$ градуировочного раствора метана. Содержание метана в полученных образцах q_m, $мм^3$, рассчитывают по формуле (1).

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

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

или

$$b = \frac{S_m \cdot V_a}{S_a \cdot q_m}, \qquad (4)$$

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);

V_a – объем ацетона, добавленный в градуировочный образец, $мм^3$.

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 одного раза в год.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Выполнение измерений

10.1.1 Флаконы с пробой помещают в термостатируемую баню при температуре (50±1) °С и выдерживают (15±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 – (15,0±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!

10.1.2 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 $см^3$.

10.1.3 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.

10.1.4 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 объемной концентрации метана в воде могут мешать низшие углеводороды (этан, бутан, пропан), пики которых не на всех колонках отделяются от пика метана. Однако содержание метана в воде, 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

Объемную концентрацию метана в пробе анализируемой воды X, $мм^3/дм^3$, 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)

$$X = \frac{C_o \cdot h_x}{h_{гр}} \qquad (5)$$

или

$$X = \frac{C_o \cdot S_x}{S_{гр}} \qquad (6)$$

или

$$X = \frac{V_a \cdot h_x \cdot 1000}{h_a \cdot b \cdot V} \qquad (7)$$

или

$$X = \frac{V_a \cdot S_x \cdot 1000}{S_a \cdot b \cdot V}, \qquad (8)$$

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);

$h_{гр}$ – 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);

$S_{гр}$ – 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).

1000 –коэффициент перевода кубических сантиметров в кубические дециметры, см^3/дм^3.

12 Оформление результатов измерений

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

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мм}^3/\text{дм}^3 \ (P = 0,95), \qquad (9)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, мм^3/дм^3, 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), мм^3/дм^3.

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:

$$\overline{X} \pm \Delta_л \ (P = 0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (10)$$

где $\pm\ \Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мкг/дм^3.

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 $r_к$, мм^3/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (11)$$

где X_1, X_2 – результаты единичных измерений объемной концентрации метана в пробе воды, мм^3/дм^3.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мм^3/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (12)$$

где σ_r – показатель повторяемости методики, мм^3/дм^3 (см. таблицу 2).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п. \quad (13)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (13) выполняют еще два измерения (по возможности) и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3{,}6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости, поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5). Если возможности провести ещё два измерения нет, но есть возможность выполнить третье измерение, то выполняют его и для расчета результата берут два наиболее близких значения.

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

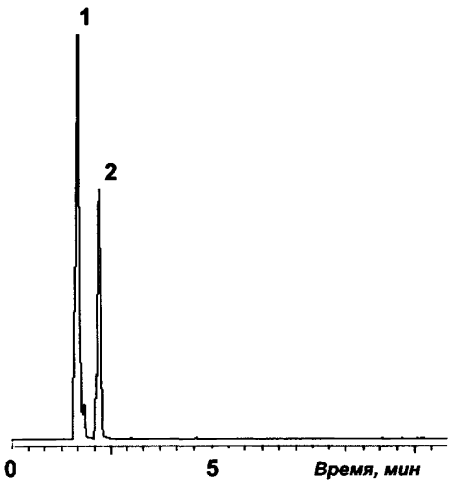
$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \quad (14)$$

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 № 512.01.00175-2011

Методика измерений объемной концентрации метана в водах 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 52.24.512-2012 Объемная концентрация метана в водах. 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 объемной концентрации метана, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений объемной концентрации метана X, мм^3/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мм^3/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мм^3/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мм^3/дм^3
От 0,5 до 70 включ.	0,03+0,060·X	0,05+0,083·X	0,1 + 0,21·X
Св. 70 до 600 включ.	3 + 0,035·X	4 + 0,052·X	9 + 0,13·X

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

Диапазон измерений объемной концентрации метана, X, $мм^3/дм^3$	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, $мм^3/дм^3$	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, $мм^3/дм^3$
От 0,5 до 70 включ.	0,08+0,17·X	0,14+0,23·X
Св. 70 до 600 включ.	8 + 0,097·X	11 + 0,14·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 52.24.512-2012

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

Дата выдачи свидетельства 27.12.2011.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru