**Федеральная служба по гидрометеорологии
и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)**

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.24.506-
2009**

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АЦЕТОНА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ростов-на-Дону
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук, Н.С. Тамбиева

3 СОГЛАСОВАН с ГУ «НПО «Тайфун» 08.05.2009 и УМЗА Росгидромета 03.11.2009

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 10.11.2009

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 161.24-2008 от 15.12.2008

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.506-2009 от 16.11.2009

7 ВЗАМЕН РД 52.24.506-98 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации ацетона в водах газохроматографическим методом»

© Росгидромет, ГУ ГХИ, 2009

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 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 Условия выполнения измерений 6
9 Отбор и хранение проб 6
10 Подготовка к выполнению измерений 6
10.1 Приготовление растворов и реактивов 6
10.2 Подготовка флаконов 7
10.3 Подготовка устройства для ввода пробы в хроматограф 7
10.4 Приготовление градуировочных растворов 8
10.5 Приготовление градуировочных образцов для парофазного анализа 8
10.6 Подготовка хроматографических колонок 9
10.7 Подготовка хроматографа 10
11 Выполнение измерений 10
11.1 Выполнение измерений без предварительного концентрирования (прямой парофазный анализ) 10
11.2 Выполнение измерений с предварительным концентрированием ацетона дистилляцией 11
11.3 Анализ холостой пробы 11
11.4 Мешающие влияния 11
12 Вычисление результатов измерений 12
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 13
13.1 Общие положения 13
13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 14
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 15

Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованного раствора ацетона АР1-АЦ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации ацетона газохроматографическим методом 16
Приложение Б (справочное) Пример хроматограммы равновесного пара пробы природной воды 19

Введение

Ацетон (пропан-2-он, диметилкетон) представляет собой жидкость с резким запахом, которая смешивается с водой в любых соотношениях. Ацетон обладает способностью к окислению и восстановлению.

Ацетон является одним из наиболее распространенных растворителей, широко использующихся в промышленности и в быту. Основными антропогенными источниками загрязнения водных объектов ацетоном являются сточные воды лакокрасочных, лесохимических, фармацевтических производств, предприятий по производству пластмасс, кинопленки, ацетилена, ацетальдегида, уксусной кислоты, оргстекла, фенола, ацетона и других химических продуктов.

К природным источникам поступления ацетона в окружающую среду относят жизнедеятельность высших растений, почвенных и водных микроорганизмов, некоторых простейших водорослей.

При окислении в воде ацетон способен потреблять большое количество кислорода (до 1,84 мг на 1 мг ацетона) и тем самым создавать угрозу нарушения кислородного режима в водоемах. Ацетон в концентрации 20 мг/дм^3 замедляет первую фазу нитрификации, а в концентрации 100 мг/дм^3 тормозит процессы нитрификации в целом на несколько дней.

В концентрациях 40-70 мг/дм^3 ацетон придает воде запах, 80 мг/дм^3 — привкус. В воде ацетон нестабилен — при начальной концентрации 20 мг/дм^3 на седьмые сутки он не обнаруживается.

При обеззараживании хлором воды, содержащей ацетон, образуются хлорорганические соединения различной степени хлорирования, многие из которых проявляют токсические и мутагенные свойства.

Содержание ацетона в поверхностных водах нормируется. Для водных объектов рыбохозяйственного назначения предельно допустимая концентрация (ПДК) ацетона составляет 0,05 мг/дм^3, для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования 2,2 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АЦЕТОНА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения – 2009-12-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации ацетона в природных и очищенных сточных водах в диапазоне от 0,025 до 10,0 мг/дм^3 газохроматографическим методом.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования 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 разделах 4, А.3 и А.4 (приложение А).

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

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

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации ацетона, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
Выполнение измерений с концентрированием пробы				
От 0,025 до 0,050 включ.	0,058 · X	0,14 · X	0,088 · X	0,30 · X
Св. 0,050 до 0,250 включ.	0,005	0,009	0,003+0,024 · X	0,014+0,032 · X
Выполнение измерений без концентрирования пробы				
От 0,250 до 10,0 включ.	0,01+0,012 X	0,01+0,039 X	0,01+0,032 X	0,01+0,085 X

Предел обнаружения массовой концентрации ацетона 0,01 мг/дм^3.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Хроматограф газовый серии «Цвет 500», «Кристалл 2000М», «Кристалл 5000» или другого типа с пламенно-ионизационным детектором и с дозатором равновесного пара.

4.1.2 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

4.1.3 Государственный стандартный образец состава раствора ацетона ГСО 8460-2003 (далее ГСО) с массовой концентрацией 1 мг/см^3.

4.1.4 Секундомер по ТУ 25.1894.003-90 – 1 шт.

4.1.5 Термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения от 0 до 100 °С с ценой деления не более 0,5 °С.

4.1.6 Шприцы медицинские со стеклянным поршнем по ТУ 61-1-378-83 с инъекционными иглами и мандренами или шприцы газовые любого типа вместимостью 0,5; 1; 2 $см^3$ - 2 шт.

4.1.7 Колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 исполнения 2 вместимостью: 50 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 2 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

4.1.8 Пипетки градуированные 2-го класса точности по ГОСТ 29228-91 вместимостью: 1 $см^3$ - 2 шт., 10 $см^3$ - 3 шт.

4.1.9 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ – 1шт., 10 $см^3$ – 1 шт.

4.1.10 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ - 1 шт., 100 $см^3$ - 1 шт., 250 $см^3$ - 1 шт.

4.1.11 Пробирки градуированные исполнения 1, 2 с притертыми пробками и ценой деления 0,1 $см^3$ по ГОСТ 1770-74 вместимостью 15 $см^3$ – 5 шт.

4.1.12 Пробирки градуированные исполнения 1 (конические) вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 1770-74 – 2 шт.

4.1.13 Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью:
5 $см^3$ – 1 шт., 400 $см^3$ - 1 шт., 100 $см^3$ - 1 шт.

4.1.14 Воронка, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 1 шт., 56 мм – 1 шт.

4.1.15 Колонка хроматографическая стеклянная с внутренним диаметром 2-3 мм и длиной 3 м, заполненная 10 % (15 %) FFAP на хромосорбе W-AW, фракция 0,200-0,250 мм или 15 % карбовакса 20М на хроматоне N-AW-DMCS фракция 0,200 - 0,250 мм или кварцевая капиллярная колонка с привитой фазой 5 % фенил-метилполисилоксана (SE-54, HP-5, DB-5, ZB-5, BP-5 и др.) длиной 30 м, диаметром 0,53 мм, с толщиной плёнки неподвижной фазы 5,00 мкм.

4.1.16 Установка из стекла для отгонки ацетона, включающая круглодонную колбу вместимостью 250 $см^3$, изгиб под углом 75° с двумя кернами (29/32 и 14/23), холодильник ХПТ длиной 250-400 мм и алонж АИ с муфтой 14/23 по ГОСТ 25336-82.

4.1.17 Выпарительная чашка № 5 или № 6 номинальной вместимостью 250 или 450 $см^3$ по ГОСТ 9147-80 - 1 шт.

4.1.18 Колба коническая Кн, исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.19 Склянки с навинчивающимися пробками и герметизирующими вкладышами для транспортировки проб воды вместимостью 500 $см^3$.

4.1.20 Флаконы для парофазного анализа (флаконы аптечные с навинчивающимися пробками и резиновыми вкладышами по ТУ 64-2-109-82 номинальной вместимостью 10 $см^3$ или другие) – 20 шт.

4.1.21 Склянки с притертыми пробками вместимостью: 100 $см^3$ - 2 шт., 250 $см^3$ – 1шт., 500 $см^3$ - 1шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.22 Водяной термостат (термостатируемая баня) любого типа, обеспечивающий температуру (50 ± 0,2) °С.

4.1.23 Компрессор для питания воздухом детектора газового хроматографа любого типа.

4.1.24 Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

4.1.25 Насос вакуумный любого типа.

4.1.26 Муфельная печь любого типа.

4.1.27 Электроплитка закрытого типа с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

4.1.28 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.29 Холодильник бытовой.

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

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

4.2.2 Натрий сернокислый по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

4.2.3 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

4.2.6 Азот нулевой марки «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293-74.

4.2.7 Стеклоткань по ГОСТ 10146-74.

4.2.8 Пленка из фторопласта-4 КО по ГОСТ 24222-80 толщиной от 0,04 до 0,08 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 основано на газохроматографическом анализе равновесного пара с применением пламенно-ионизационного детектора.

При выполнении измерений в диапазоне массовых концентраций ацетона от 0,250 до 10,0 мг/дм^3 используется прямой парофазный анализ исходной пробы, при массовой концентрации ацетона в пробе менее 0,250 мг/дм^3 требуется предварительное концентрирование пробы отгонкой ацетона из воды.

Качественную идентификацию ацетона осуществляют по временам удерживания при сравнении хроматограмм пробы и градуировочного образца.

Расчет количественного содержания ацетона 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 концентрации ацетона 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 ко 2-му и 4-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 Оператор, выполняющий измерения на хроматографе, должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием, сжатыми и горючими газами.

6.5 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим и средним специальным образованием, имеющие опыт работы с газохроматографическим оборудованием и освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

8.1 При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

8.2 В воздухе помещения, где выполняют измерения, не должны содержаться пары ацетона. Не допускается в одной комнате проводить определение ацетона и другие работы, связанные с использованием ацетона в качестве растворителя.

9 Отбор и хранение проб

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

Пробы отбирают в склянки вместимостью 500 $см^3$ с завинчивающимися пробками с вкладышами, обеспечивающими герметичность.

Анализ проб следует проводить не позднее 6 ч после отбора при хранении пробы при температуре выше 10 °С без консерванта, либо в течение 7 суток при консервировании пробы серной кислотой из расчёта 0,5 $см^3$ раствора кислоты (1:1) на 1 $дм^3$ пробы.

Пробы хранят при температуре не выше 10 °С.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Вода, очищенная от ацетона

Дистиллированную воду кипятят в течение 30 мин в конической колбе вместимостью 1000 $см^3$. Хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 дней.

10.1.2 Сульфат натрия безводный (сернокислый натрий)

Прокаливают сульфат натрия в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 4 ч. Хранят в склянке с притертой пробкой не более месяца, после чего повторно прокаливают.

10.1.3 Раствор серной кислоты, 1:1

К 100 см ^{3} дистиллированной воды, помещенной в термостойкий химический стакан вместимостью 400 см^3, при непрерывном перемешивании приливают 100 см ^{3} концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствор переносят в склянку с притертой пробкой.

10.2 Подготовка флаконов

В качестве сосудов для парофазного анализа используют стеклянные флаконы с номинальной вместимостью 10 см ^{3} (полная вместимость 12-14 см^3) с навинчивающимися пластмассовыми крышками, уплотняющими силиконовыми (резиновыми) вкладышами и фторопластовыми прокладками.

Для отбора паровой фазы в крышке флакона должно быть отверстие диаметром не менее 1,5 - 2 мм для ввода иглы шприца. Герметизацию аптечных флаконов осуществляют с помощью резинового вкладыша, у которого срезают выступающую часть. Уплотнение осуществляют гладкой стороной вкладыша.

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

Для каждой серии определений подбирают флаконы с вместимостью, отличающейся не более чем на ±0,2 см^3. Для этого флакон полностью заполняют водой при комнатной температуре (если вода образует выпуклый мениск, излишек снимают стеклянной палочкой) и измеряют с помощью градуированной пробирки вместимостью 15 см^3 объем воды, который равен полной вместимости флакона.

Засыпают 4 г сульфата натрия в сухой флакон через воронку с помощью градуированной пробирки вместимостью 10 см^3 (см. 4.1.12) либо стаканчика вместимостью 5 см^3 с отметкой, соответствующей по объему 4 г сульфата натрия (примерно 2,5 см^3).

10.3 Подготовка устройства для ввода пробы в хроматограф

Отбор и ввод в хроматограф паровой фазы осуществляют с помощью дозатора равновесного пара при наличии его в комплекте хроматографа. При отсутствии такого устройства пробу равновесного пара отбирают и вводят шприцем вместимостью 0,5; 1; 2 см ^{3} (4.1.6).

Подготовку дозатора равновесного пара осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации.

Шприцы непосредственно перед отбором паровой фазы подогревают, наполняя его несколько раз дистиллированной водой с температурой от 50 °С до 55 °С. Внутренняя поверхность шприца должна быть влажной, однако присутствие в шприце капель воды недопустимо.

10.4 Приготовление градуировочных растворов

10.4.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией ацетона 1,00 мг/см^3. Ампулу ГСО вскрывают и ее содержимое переносят в сухую чистую градуированную пробирку.

10.4.2 Для приготовления градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией ацетона 0,100 мг/см^3, отбирают пипеткой с одной отметкой 5,00 см^3 раствора ацетона с массовой концентрацией 1,00 мг/см^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят до метки очищенной от ацетона водой и перемешивают.

10.4.3 Для приготовления градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией ацетона 0,0100 мг/см^3, отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией ацетона 0,100 мг/см^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки очищенной от ацетона водой и перемешивают.

10.4.4 Для приготовления градуировочного раствора № 3 с массовой концентрацией ацетона 0,00100 мг/см^3, градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1,00 см^3 градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией ацетона 0,100 мг/см^3, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки очищенной от ацетона водой и перемешивают.

10.4.5 Градуировочный раствор № 1 хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике в течение недели, градуировочные растворы № 2 и № 3 используют в день приготовления.

10.4.6 При отсутствии ГСО градуировочные растворы допускается готовить из аттестованного раствора с массовой концентрацией ацетона 1,00 мг/см^3. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении А.

10.5 Приготовление градуировочных образцов для парофазного анализа

В два флакона для парофазного анализа, помещают по 4 г сульфата натрия и градуированной пипеткой вместимостью 10 см^3 вносят по 7,0 см^3 градуировочного раствора ацетона № 3 и герметизируют флаконы.

Градуировочные образцы ацетона готовят и анализируют в один день с рабочими пробами.

Если величины высот (площадей) хроматографических пиков в анализируемых пробах воды превышают более, чем в 5 раз таковые в градуировочных образцах, приготовленных из градуировочного раствора № 3, то для приготовления градуировочного образца используют градуировочный раствор № 2 с массовой концентрацией 0,0100 мг/см^3 или градуировочный раствор № 1 с массовой концентрацией 0,100 мг/см^3.

10.6 Подготовка хроматографических колонок

10.6.1 Стеклянную хроматографическую колонку, заполненную 10 % (15 %) FFAP на хромосорбе W-AW или 15 % карбовакса 20 М на хроматоне N-AW-DMCS закрывают тампоном стеклоткани и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Устанавливают расход газа-носителя от 40 до 50 см^3/мин и выдерживают при температуре от 50 °С до 60 °С в течение 20 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2 град./ мин до 180 °С и выдерживают при этой температуре 8 часов. Во время кондиционирования рекомендуется ввести в колонку 3-4 пробы равновесного с дистиллированной водой пара. Для этого флаконы для парофазного анализа наливают по 7 см^3 дистиллированной воды, герметизируют их, помещают в термостат с температурой 50 °С, выдерживают 30 мин и производят отбор и ввод в колонку 2 см^3 равновесного пара.

10.6.2 Если стеклянная колонка не заполнена, ее промывают ацетоном, сушат при температуре 110 – 120 °С в сушильном шкафу и заполняют колонку 10 % (15 %) FFAP на хромосорбе W-AW или 15 % карбовакса 20 М на хроматоне N-AW-DMCS. Для заполнения хроматографической колонки один её конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном стекловолокна и подсоединяют 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 наконечником при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно без разрывов.

10.6.3 Кварцевые капиллярные колонки кондиционируют в соответствии с рекомендациями производителя в прилагаемом паспорте не подсоединяя к детектору. Во время кондиционирования, как и в случае набивных колонок, рекомендуется ввести в колонку 3-4 пробы равновесного с дистиллированной водой пара объемом не более 0,5 см^3.

10.7 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации и устанавливают условия хроматографирования, исходя из следующих параметров:

- расход газа носителя и водорода 30 см ^{3}/мин;
- расход воздуха 300 см ^{3}/мин;
- температура испарителя 130 °С;
- температура детектора – 170 °С;
- температура колонки от 80 °С до 100 °С.

После выхода прибора на рабочий режим для насыщения стеклянной колонки с фазой FFAP или карбовакс 20 М вводят в испаритель несколько раз по 2 см ^{3} равновесного пара градуировочного раствора ацетона № 2.

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений без предварительного концентрирования (прямой парофазный анализ)

Для предварительной оценки уровня массовой концентрации ацетона в пробе воды, а также для выполнения измерений массовой концентрации ацетона в диапазоне свыше 0,250 мг/дм^3 градуированной пипеткой вместимостью 10 см^3 отбирают 7,0 см^3 пробы природной воды, помещают её во флакон вместимостью 10 см^3 с 4 г сульфата натрия и герметично закрывают флакон.

Флаконы с анализируемыми пробами помещают в термостат с температурой 50 °С и выдерживают 35-40 мин для установления равновесия. В течение этого времени флаконы несколько раз энергично встряхивают. Если выполняют анализ серии проб, флаконы помещают в термостат поочередно, чтобы время установления равновесия во всех флаконах было одинаковым (35 – 40 мин).

При отборе и вводе равновесного пара в набивную колонку с помощью предварительно подогретого шприца вводят иглу шприца во флакон, 3-4 раза заполняют шприц и выталкивают равновесный пар обратно во флакон, затем отбирают примерно 2,2 см^3 пара. Непосредственно перед вводом иглы в испаритель устанавливают поршень на деление 2,0 см^3, вводят пробу через испаритель в хроматографическую колонку и записывают хроматограмму. При работе с капиллярной колонкой объем вводимой пробы не должен превышать 0,5 см^3.

При использовании дозатора равновесного пара отбор и ввод аликвоты пара осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации.

Одновременно с анализом серии проб выполняют в таких же флаконах анализ градуировочных образцов (10.5).

11.2 Выполнение измерений с предварительным концентрированием ацетона дистилляцией

Если при выполнении прямого парофазного анализа массовая концентрация ацетона в пробе окажется ниже 0,250 мг/дм^3, требуется предварительное концентрирование. Для этого в круглодонную колбу установки для отгонки с помощью цилиндра вместимостью 250 см^3 помещают 200 см^3 анализируемой воды и отгоняют 15 см^3 дистиллята в градуированную пробирку с притертой пробкой.

Пробирку с концентратом ацетона закрывают, пробу осторожно перемешивают, отбирают градуированной пипеткой вместимостью 10 см^3 дважды по 7,0 см^3 концентрата, переносят во флаконы для парофазного анализа, куда заранее помещают по 4 г сульфата натрия, и герметизируют флаконы.

Парофазный анализ концентрата проводят согласно 11.1.

В приложении Б приведена в качестве иллюстрации хроматограмма равновесного пара пробы природной воды.

11.3 Анализ холостой пробы

Определение массовой концентрации ацетона в холостой пробе проводят с целью проверки чистоты реактивов и материалов, используемых в анализе, а также помещения, где выполняется анализ. Для этого 200 см^3 очищенной от ацетона воды помещают в круглодонную колбу установки для отгонки, соединяют элементы установки и выполняют отгонку концентрата и его парофазный анализ. Хроматограмма не должна содержать пиков, совпадающих по времени выхода с пиком ацетона. В противном случае следует найти и устранить причину загрязнения.

11.4 Мешающие влияния

Мешающих влияний на результаты выполнения измерений массовой концентрации ацетона в водах с предварительным концентрированием при соблюдении условий концентрирования и измерения, регламентированных методикой, не обнаружено. Наиболее близкие к ацетону по време-

ни удерживания легколетучие алифатические углеводороды в этих условиях практически полностью теряются.

При выполнении измерений массовой концентрации ацетона в пробах сильно загрязненных вод рекомендуется применять капиллярную колонку.

12 Вычисление результатов измерений

12.1 При выполнении измерений прямым парофазным анализом массовую концентрацию ацетона X, мг/дм^3, рассчитывают по формулам

$$X = \frac{X_{гр} \cdot h_x \cdot 1000}{h_{гр}} \quad (1)$$

$$\text{или } X = \frac{X_{гр} \cdot S_x \cdot 1000}{S_{гр}}, \quad (2)$$

где $X_{гр}$ - концентрация ацетона в градуировочном образце, мг/см^3;

h_x - высота хроматографического пика ацетона в анализируемой пробе, мм;

S_x - площадь хроматографического пика ацетона в анализируемой пробе, мм^2;

$h_{гр}$ - высота хроматографического пика ацетона в градуировочном образце, мм;

$S_{гр}$ -площадь хроматографического пика ацетона в градуировочном образце, мм^2.

12.1 При выполнении измерений с предварительным концентрированием массовую концентрацию ацетона X, мг/дм^3, рассчитывают по формулам

$$X = \frac{X_{гр} \cdot h_x \cdot 15 \cdot 1{,}2 \cdot 1000}{h_{гр} \cdot 200} \quad (3)$$

$$\text{или } X = \frac{X_{гр} \cdot S_x \cdot 15 \cdot 1{,}2 \cdot 1000}{S_{гр} \cdot 200}, \quad (4)$$

где 15 - объем отгона, см^3;

200 - объем пробы воды, взятый для отгонки, см^3;

1,2 - коэффициент, учитывающий степень отгонки ацетона.

12.2 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P=0,95), \qquad (5)$$

где $\pm\Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации ацетона, мг/дм^3 (см. таблицу 1).

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

12.3 Допустимо представлять результат в виде:

$$X \pm \Delta_л \ (P = 0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (6)$$

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

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.4 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 погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости, погрешности).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.2.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = | X' - X - C |, \quad (7)$$

где X' – результат контрольного измерения массовой концентрации ацетона в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

X – результат измерения массовой концентрации ацетона в рабочей пробе, мг/дм^3;

C – величина добавки, мг/дм^3.

13.2.3 Норматив контроля погрешности К, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta^2_{л_{X'}} + \Delta^2_{л_X}}, \quad (8)$$

где $\Delta_{л_{X'}}$ и $\Delta_{л_X}$ – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации ацетона в пробе с добавкой и рабочей пробе, мкг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{л_{X'}} = 0{,}84 \cdot \Delta_{X'}$ и $\Delta_{л_X} = 0{,}84 \cdot \Delta_X$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_к | \leq К, \quad (8)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. 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

$$R = 2{,}77\sigma_R \qquad (9)$$

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

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

Приложение А
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованного раствора ацетона АР1-АЦ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации ацетона газохроматографическим методом

А.1 Назначение и область применения

Методика предназначена для руководства при приготовлении аттестованного раствора, используемого для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации ацетона в природных и очищенных сточных водах газохроматографическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

А.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации ацетона в растворе АР1-АЦ составляет 1,00 мг/см^3.

А.2.2 Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации ацетона в растворе АР1-АЦ (Р=0,95) равны 0,016 мг/см^3.

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 см^3 –1 шт.

А.3.2 Пипетка градуированная 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью 1 см^3 – 1 шт.

А.3.3 Стакан, В-1, ТХС по ГОСТ 25536-82 вместимостью 600 см^3 – 1 шт.

А.3.4 Термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения от 0 до 100 °С и ценой деления не более 0,5 °С.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Ацетон по ТУ-2633-039-44493179-00, ос.ч. с массовой долей основного вещества не менее 99,8 %, плотность 0,790 при температуре 20 °С.

А.4.2 Вода, очищенная от ацетона (см. 10.1.1).

А.5 Процедура приготовления аттестованного раствора АР1-АЦ

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ вносят около 250 $см^3$ воды, очищенной от ацетона. Градуированной пипеткой вместимостью 1 $см^3$ добавляют 0,63 $см^3$ ацетона с температурой (20,0±0,5) °С. Доводят до метки очищенной от ацетона водой и перемещивают, полученному раствору приписывают массовую концентрацию ацетона 1,00 $мг/см^3$.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора

А.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации ацетона X, $мг/см^3$, в аттестованном растворе АР1-АЦ рассчитывают по формуле

$$X = \frac{\rho \cdot V \cdot 1000}{V_1}, \qquad (А.1)$$

где V – объем ацетона отбираемый пипеткой, $см^3$;

ρ – плотность ацетона при 20 °С, $г/см^3$;

V_1 – объем мерной колбы, $см^3$.

А.6.2 Расчет границ погрешности установления аттестованного раствора АР1-АЦ Δ, $мг/см^3$, выполняют по формуле

$$\Delta = X \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}, \qquad (А.2)$$

где μ - массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации «ос.ч» , %;

Δ_μ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

Δ_{V_1} - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, $см^3$.

Δ_V - предельное значение возможного отклонения объема ацетона, отбираемого пипеткой от номинального значения, $см^3$.

Абсолютная погрешность приготовления аттестованного значения массовой концентрации ацетона в растворе АР1-АЦ равна

$$\Delta = 1 \cdot \sqrt{(\frac{0,2}{99,8})^2 + (\frac{0,4}{500})^2 + (\frac{0,01}{0,63})^2} = 0,016 \text{ мг/см}^3.$$

А.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

А.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 месяцев.

А.9 Требования к маркировке

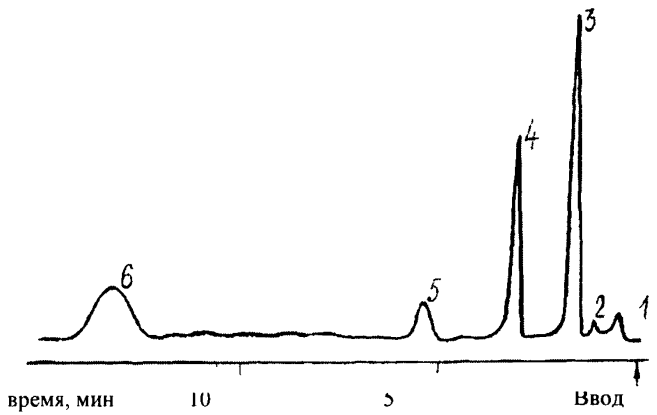
На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения раствора с приписанной концентрации ацетона, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-АЦ хранят в плотно закрытой склянке не более 7 суток при температуре 4-6 °С.

Приложение Б
(справочное)

Пример хроматограммы равновесного пара пробы природной воды



1 - метан; 2 - неидентифицированное соединение;
3 - ацетон; 4 - бензол; 5 - толуол; 6 - хлорбензол

Рисунок Б.1- Хроматограмма равновесного пара пробы природной воды на колонке с 10 % FFAP на хромосорбе W-AW (р. Северский Донец, вблизи выпуска сточных вод химкомбината)

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ 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 выполнения измерений **№ 161.24-2008**

Методика выполнения измерений массовой концентрации ацетона в водах газохроматографическим методом,

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт

и регламентированная РД 52.24.506-2009 Массовая концентрация ацетона в водах. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

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

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации ацетона, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) ±Δc, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) ±Δ, мг/дм^3
Выполнение измерений с концентрированием пробы				
От 0,025 до 0,050 включ.	0,058 · X	0,14 · X	0,088 · X	0,30 · X
Св. 0,050 до 0,250 включ.	0,005	0,009	0,003+0,024 · X	0,014+0,032 · X
Выполнение измерений без концентрирования пробы				
От 0,250 до 10,0 включ.	0,01+0,012 X	0,01+0,039 X	0,01+0,032 X	0,01+0,085 X

Таблица 2 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации ацетона, X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мг/дм^3
Выполнение измерений с концентрированием пробы		
От 0,025 до 0,050 включ. Св. 0,050 до 0,250 включ.	0,16 · X 0,014	0,39 · X 0,025
Выполнение измерений без концентрирования пробы		
От 0,250 до 10,0 включ.	0,03+0,033 X	0,03+0,11 X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.506-2008.

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

Дата выдачи 15 декабря 2008.



Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru