ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54263— 2010

ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Метод определения содержания адсорбируемых галогенорганических соединений (АОХ) в природных и сточных водах предприятий целлюлозно-бумажной промышленности

ISO 9562:2004
(NEQ)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт целлюлозно-бумажной промышленности (ОАО «ВНИИБ»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 177 «Целлюлоза, бумага, картон и материалы промышленно-технические разного назначения»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23 декабря 2010 г. № 1067-ст

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений международного стандарта ИСО 9562:2004 «Качество воды. Определение адсорбируемых органически связанных галогенов (AOX)» [ISO 9562:2004 «Water quality — Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)», NEQ]

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2011

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Особые условия 2
5 Сущность метода 2
6 Реактивы 3
7 Аппаратура, посуда и вспомогательные средства 3
8 Отбор проб воды, подготовка к испытанию, хранение, консервация и транспортирование 5
9 Подготовка к испытанию 5
10 Обработка результатов испытания 10
11 Протокол испытания 10
Приложение А (рекомендуемое) Правила обращения с активированным сверхчистым углем 11
Приложение Б (рекомендуемое) Метод определения содержания адсорбируемых органически связанных галогенов в растворенной форме SPE-AOX в воде с высоким содержанием солей после твердофазной экстракции 12

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Метод определения содержания адсорбируемых галогенорганических соединений (AOX) в природных и сточных водах предприятий целлюлозно-бумажной промышленности

Pulp and paper production processes. Method for determination of adsorbable organic halogen compounds (AOX) content in natural and waste waters of pulp and paper mills

Дата введения — 2011—03—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания адсорбируемых на активированном сверхчистом угле органически связанных галогенов — хлора, брома и йода [далее — органически связанные галогены (AOX)] в пробах природных и сточных вод (далее — вода) предприятий целлюлозно-бумажной промышленности.

Нижний предел значений массовой концентрации органически связанных галогенов, измеряемой по настоящему стандарту, — 10 мкг/дм^3.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ Р 53228—2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 61—75 Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2222—95 Метанол технический. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4166—76 Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4168—79 Натрий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4217—77 Калий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4232—74 Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4640—93 Вата минеральная. Технические условия

ГОСТ 5583—78 (ИСО 2046—73) Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия

ГОСТ 5644—75 Сульфит натрия безводный. Технические условия

ГОСТ 6217—74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия

ГОСТ 7328—2001 Гири. Общие технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 10163—76 Крахмал растворимый. Технические условия

ГОСТ 18270—72 Кислота уксусная особой чистоты. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические условия*

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой. Технические условия

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **содержание органически связанных галогенов;** AOX: Суммарное содержание хлора, брома и йода в присутствующих в воде галогенорганических соединениях в растворенной форме или адсорбированных взвешенными в воде веществами, или в летучей форме POX.

3.2 **химическое потребление кислорода;** ХПК: Содержание кислорода, эквивалентное содержанию бихромата, потребляемого растворенными и взвешенными веществами в воде.

4 Особые условия

4.1 Присутствие в пробе воды активного хлора и некоторых неорганических соединений брома и йода приводит к завышенному результату испытания. Реакции этих веществ с органическими веществами и активированным сверхчистым углем нейтрализуют сульфитом натрия сразу после взятия пробы воды.

4.2 Сжигание в печи аппаратуры для сжигания пробы органических соединений брома и йода приводит к завышенному результату испытания.

4.3 Пробы воды, содержащие биологические ингредиенты (например, микроорганизмы, водоросли и др.), до проведения испытаний подкисляют азотной кислотой и выдерживают около 8 ч, чтобы исключить влияние на результат измерения хлора, содержащегося в этих ингредиентах.

4.4 Высокая концентрация неорганических галогенидов в пробе воды (около 1 г/дм^3) при адсорбции пробы воды методом встряхивания приводит к завышенному результату измерения по сравнению с адсорбцией колоночным методом.

4.5 Присутствие в пробе спиртов, ароматических соединений или карбоновых кислот при значении ХПК более 100 мг O_2/дм^3 приводит к заниженному результату измерения.

4.6 При содержании в пробе воды взвешенных веществ рекомендуется для абсорбции пробы воды применять метод встряхивания или колоночный метод.

4.7 Метод по настоящему стандарту не дает полного извлечения из пробы воды некоторых полярных и гидрофильных соединений, например монохлоруксусной кислоты.

4.8 Показания регистрирующего устройства, выраженные не в единицах массовой концентрации галогенов, а в других единицах, например в количестве электричества, перенесенного ионами галогенов, пересчитывают на массовую концентрацию галогенов, используя соответствующие формулы.

5 Сущность метода

Сущность метода определения содержания адсорбируемых органически связанных галогенов по настоящему стандарту заключается в подкислении пробы воды азотной кислотой, адсорбции галогенов на активированном сверхчистом угле, сжигании угля в потоке кислорода при температуре 950 °С — 1000 °С и измерении в регистрирующем устройстве массовой концентрации галогенов (мкг/дм^3).

---

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008: с 01.01.2010 — в части вновь разрабатываемых и модернизируемых весов, с 01.01.2013 — в части весов, разработанных до 01.01.2010.

6 Реактивы

Все используемые для анализа реактивы должны быть химически чистыми (х.ч.) и (или) чистыми для анализа (ч.д.а.).

6.1 Вода дистиллированная 2-й степени очистки по ГОСТ Р 52501 или эквивалентная ей по качеству.

Примечание — Высокое содержание хлора в холостой пробе может быть обусловлено использованием воды недостаточной чистоты. В этом случае вода должна быть очищена активным древесным дробленым углем.

6.2 Уголь активированный сверхчистый

Правила обращения с активированным сверхчистым углем — по приложению А.

6.2.1 Уголь активированный сверхчистый с размером гранул от 10 до 50 мкм для проведения адсорбции пробы воды методом встряхивания.

6.2.2 Уголь активированный сверхчистый — «тканевый образец» для проведения адсорбции пробы воды методом перемешивания в виде круглых дисков размером (13 ± 3) мм из угля или ткани с углем на поверхности.

6.2.3 Уголь активированный сверхчистый с размером гранул от 50 до 150 мкм для проведения адсорбции пробы колоночным методом.

6.3 Кислота азотная

6.3.1 Кислота азотная по ГОСТ 4461, ч.д.а., плотностью 1,41 г/см^3.

6.3.2 Кислота азотная разбавленная, молярной концентрации c = 0,02 моль/дм^3.

6.4 Кислота серная концентрированная по ГОСТ 4204, ч.д.а., плотностью 1,84 г/см^3.

6.5 Кислота соляная по ГОСТ 3118, ч.д.а., молярной концентрации c = 0,010 моль/дм^3.

6.6 Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61 или ГОСТ 18270, х.ч.

6.7 Кислота 2-хлорбензойная.

6.8 4-Хлорфенол.

6.9 Кислород особой чистоты по ГОСТ 5583 для сжигания активированного сверхчистого угля с адсорбируемой пробы в аппаратуре для сжигания пробы. Допускается использовать другие газы, максимально очищенные от присутствия в них хлора и брома в любой химической форме.

6.10 Калий азотнокислый по ГОСТ 4217.

6.11 Калий йодистый ло ГОСТ 4232.

6.12 Крахмал растворимый по ГОСТ 10163.

6.13 Натрий азотнокислый по ГОСТ 4168.

6.14 Натрия сульфат по ГОСТ 4166.

6.15 Натрия сульфит по ГОСТ 5644.

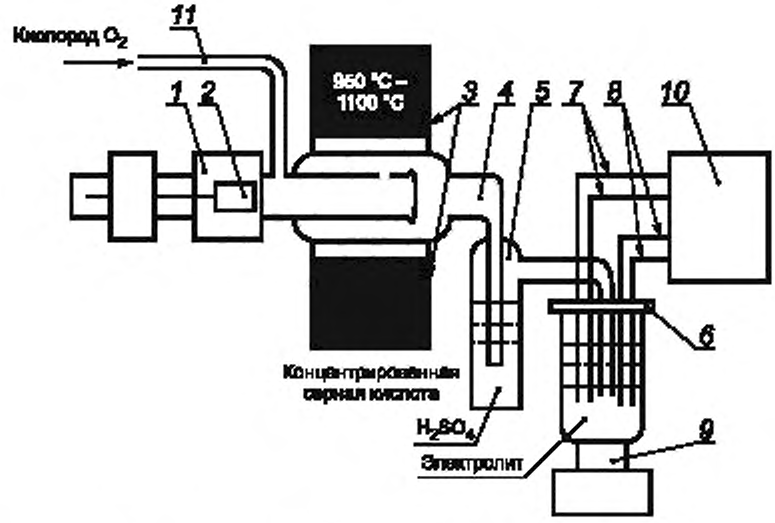
6.16 Уголь активный древесный дробленый по ГОСТ 6217.

6.17 Кислота соляная, стандарт-титры молярной концентрации c = 0,1 моль/дм^3.

6.18 Вата минеральная по ГОСТ 4640.

7 Аппаратура, посуда и вспомогательные средства

7.1 Аппаратура для сжигания пробы (рисунок 1), состоящая из: приемника образца с кварцевой лодочкой, в которую помещают пробу; печи для сжигания; кварцевой трубки для сжигания; абсорбера с концентрированной серной кислотой H_2S0_4 (6.4); ячейки с электролитом и рабочими электродами, состоящими из электрода-генератора (серебряный стержень) и контр-электрода (платиновое кольцо), и измерительными электродами, состоящими из основного измерительного электрода (серебряный стержень, покрытый хлористым серебром AgCl) и электрода сравнения (серебряный стержень, покрытый хлористым серебром AgCl), помещенного в трубку со шлифованной диафрагмой; электромагнитной мешалки для перемешивания раствора электролита; устройства для регистрации массовой концентрации галогенов в интервале 1—1000 мкг/дм^3 с точностью до 0,1 мкг/дм^3 (далее — регистрирующее устройство).



1 — приемник образца; *2* — кварцевая лодочка; *3* — печь для сжигания; *4* — кварцевая трубка для сжигания; *5* — абсорбер с концентрированной серной кислотой; *6* — титровальная ячейка с электролитом; *7* — рабочие электроды; *8* — измерительные электроды, *9* — электромагнитная мешалка, *10* — регистрирующее устройство для регистрации массовой концентрации галогенов; *11* — трубка для ввода кислорода для сжигания пробы

Рисунок 1 — Аппаратура для сжигания пробы

7.2 Весы лабораторные высшего класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104 и весы по ГОСТ Р 53228.

Допускается использование электронных весов, метрологические характеристики которых выше или соответствуют вышеуказанным лабораторным весам.

7.3 Набор гирь от 100 мг до 100 г класса точности E_2 по ГОСТ 7328.

7.4 Микрошприцы вместимостью 10 и 100 мкл. Относительная погрешность измерения фактического значения дозируемого объема жидкости не должна превышать 2,5 %.

Примечание — Могут быть использованы микрошприцы МШ-10 или МШ-10М вместимостью 10 мкл; или МШ-100 или МШ-100М вместимостью 100 мкл.

7.5 Чашечки фильтрующие вместимостью около 1 $см^3$ из кварца или другого термостойкого материала, которые при измерении можно применять вместо кварцевой лодочки. Размеры чашечек должны быть одинаковыми с размерами лодочки.

7.6 Колбы мерные наливные 2-го класса точности вместимостью 10, 100, 250, 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770.

7.7 Колбы конические вместимостью 250 $см^3$ из химически стойкого стекла со стандартными пришлифованными стеклянными пробками по ГОСТ 1770.

7.8 Пипетки лабораторные 2-го класса точности вместимостью 1, 5, 10, 25, 50, 100 $см^3$ по ГОСТ 29169.

7.9 Воронка Бюхнера по ГОСТ 9147.

7.10 Воронка В-75-110 ХС по ГОСТ 25336.

7.11 Аппаратура для проведения адсорбции пробы методом встряхивания:

- вибратор для встряхивания колб, обеспечивающий перемешивание содержащихся в колбах растворов;

- фильтрующее приспособление для вакуумной фильтрации с поликарбонатными фильтрами диаметром, соответствующим диаметру фильтрующего приспособления (около 25 или 47 мм);

- поликарбонатный мембранный фильтр, например, диаметром 25 или 47 мм и шириной пор 0,45 мкм или эквивалентный фильтрующий материал.

Могут быть использованы мембранные поликарбонатные фильтры типа МФАС-ОС-2 «Владипор», в которых содержание общего хлора не превышает 25 мкг.

Альтернативно могут быть использованы фильтрующие чашечки из кварца или другого термостойкого материала.

7.12 Аппаратура для проведения адсорбции пробы методом перемешивания:

- устройство для крепления «тканевого образца» активированного сверхчистого угля, например катушка, присоединенная к пробке;
- промывное устройство, например магнитная мешалка с цилиндрическим стеклянным фильтром для фиксации «тканевого образца» активированного угля.

7.13 Аппаратура для проведения адсорбции пробы колоночным методом

Перистальтический насос с политетрафторэтиленовой трубкой и кварцевыми колонками для адсорбции, расположенными вертикально одна над другой, внутренним диаметром около 3 мм и длиной от 40 до 50 мм. Допускаются другие размеры колонок.

8 Отбор проб воды, подготовка к испытанию, хранение, консервация и транспортирование

8.1 Отбор проб воды, подготовка к испытанию, хранение, консервация и транспортирование — по ГОСТ Р 51592 со следующими дополнениями.

8.1.1 Места отбора проб, периодичность отбора, типы отбираемых проб устанавливают в соответствии с программой исследования воды, утвержденной в установленном порядке на каждом конкретном предприятии целлюлозно-бумажной промышленности.

8.1.2 Для проведения испытания из каждого места пробоотборником или вручную отбирают не менее 0,5 $дм^3$ воды в стеклянные емкости. Емкости должны быть заполнены водой полностью до краев.

8.1.3 В отобранные пробы воды для консервации сразу же добавляют азотную кислоту (6.3.1). Доводят pH пробы воды до 1,5—2. Обычно объема 2,5 $см^3$ достаточно для достижения значения pH менее 2.

9 Подготовка к испытанию

9.1 Общие положения

Перед испытанием рекомендуется приблизительно провести грубую оценку верхнего предела значения массовой концентрации галогенов в испытуемой пробе воды, учитывая, что рабочий диапазон измерительной шкалы регистрирующего устройства должен находиться в интервале от 10 до 1000 мкг/$дм^3$.

Перед проведением испытания проверяют значение ХПК пробы. При значении ХПК более 20 мг O_2/$дм^3$ пробу разбавляют разбавленной азотной кислотой (6.3.2).

В случае если испытуемая проба перед измерением должна быть разбавлена, при обработке результатов испытаний учитывают коэффициент разбавления K

$$K = \frac{\text{объем разбавленной пробы, дм}^3}{\text{исходный объем пробы, дм}^3}, \quad (1)$$

Если требуется разбавление испытуемой пробы более чем в 10 раз, то его проводят в несколько этапов. Минимальный разбавляемый объем должен быть не менее 5 $см^3$.

Пробы воды с высоким содержанием минеральных солей в растворенной форме могут быть испытаны по методу, приведенному в приложении Б.

Примечание — Адсорбция без разбавления пробы допускается, если значение ХПК менее 20 мг O_2/$дм^3$.

9.2 Подготовка стеклянной лабораторной посуды

Вся стеклянная лабораторная посуда должна быть промыта хромовой смесью, затем водопроводной водой, после чего посуду еще раз ополаскивают очищенной дистиллированной водой.

Периодически, но не реже одного раза в полгода, промывают кварцевую трубку в аппаратуре для сжигания пробы разбавленной 20%-ной азотной кислотой, после чего трубку ополаскивают очищенной дистиллированной водой.

9.3 Приготовление растворов

9.3.1 Приготовление очищенной дистиллированной воды

Дистиллированную воду 2-й степени очистки помещают в стеклянную лабораторную емкость с герметически закрывающейся пробкой, вносят активный древесный дробленый уголь и настаивают 1 ч при периодическом перемешивании.

Очищенную таким образом дистиллированную воду используют для промывания посуды, приготовления растворов, очистки кварцевой трубки.

Очищенную дистиллированную воду настаивают и хранят в защищенном от света месте.

9.3.2 Приготовление раствора азотнокислого калия

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 60 г азотнокислого калия и доводят объем до метки очищенной дистиллированной водой. Получают раствор с массовой концентрацией азотнокислого калия c = 60 $г/дм^3$.

9.3.3 Приготовление основного раствора электролита

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 750 $см^3$ 100%-ной ледяной уксусной кислоты и добавляют 250 $см^3$ раствора азотнокислого калия по 9.3.2. Объем раствора для заполнения ячейки с электролитом в аппаратуре для сжигания пробы — 45 $см^3$.

9.3.3.1 Приготовление рабочего раствора электролита

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 50 $см^3$ основного раствора электролита (9.3.3) и доводят объем до метки очищенной дистиллированной водой.

9.3.4 Приготовление основного раствора азотнокислого натрия

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 17,0 г азотно-кислого натрия, добавляют около 500 $см^3$ очищенной дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения азотнокислого натрия, добавляют 25 $см^3$ азотной кислоты (6.3.1) плотностью 1,41 $г/см^3$ и доводят объем до метки очищенной дистиллированной водой. Получают раствор азотнокислого натрия с молярной концентрацией c = 0,2 $моль/дм^3$.

Раствор хранят в темной стеклянной емкости, он стабилен в течение трех месяцев.

9.3.4.1 Приготовление промывного раствора азотнокислого натрия

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 50 $см^3$ основного раствора азотнокислого натрия и доводят объем до метки очищенной дистиллированной водой. Получают раствор с молярной концентрацией азотнокислого натрия c = 0,01 $моль/дм^3$, pH раствора — менее 2.

Раствор хранят в темной стеклянной емкости. Раствор стабилен в течение 30 с.

9.3.5 Приготовление контрольного раствора соляной кислоты

Содержимое ампулы стандарт-титра соляной кислоты количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят объем до метки очищенной дистиллированной водой. Получают раствор с массовой концентрацией хлорида c = (3,55 $\pm$ 0,05) $мг/дм^3$.

9.3.6 Приготовление раствора сульфита натрия

Растворяют 126 г сульфита натрия в воде в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ и доводят объем очищенной дистиллированной водой до метки.

Получают раствор сульфита натрия с молярной концентрацией c = 1 $моль/дм^3$.

Раствор стабилен в течение 30 сут при температуре от 2 °С до 8 °С.

9.3.7 Приготовление растворов 2-хлорбензойной кислоты

9.3.7.1 Приготовление основного раствора 2-хлорбензойной кислоты

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 110,4 мг 2-хлорбензойной кислоты и доводят объем до метки очищенной дистиллированной водой. Получают раствор органически связанного хлора с массовой концентрацией c = 250 $мг/дм^3$.

Растворение 2-хлорбензойной кислоты происходит очень медленно. Рекомендуется приготавливать этот раствор за день до его использования.

Раствор может храниться в течение 30 сут в стеклянной емкости при температуре от 2 °С до 8 °С.

9.3.7.2 Приготовление рабочего раствора 2-хлорбензойной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ пипеткой помещают 4 $см^3$ основного раствора 2-хлорбензойной кислоты по 9.3.7.1 и доводят объем до метки очищенной дистиллированной водой. Получают раствор органически связанного хлора с массовой концентрацией c = 1,00 $мг/дм^3$.

Раствор может храниться в стеклянной емкости 7 сут при температуре от 2 °С до 8 °С.

9.3.7.3 Приготовление стандартных растворов 2-хлорбензойной кислоты

Для получения стандартных растворов 2-хлорбензойной кислоты рабочий раствор хлорбензойной кислоты (9.3.7.2) пипеткой вносят в объемах согласно таблице 1 в пять отдельных мерных колб вместимостью 100 $см^3$ каждая и доводят объем до метки очищенной дистиллированной водой.

Таблица 1

Номер раствора	Массовая концентрация органически связанного хлора, $мкг/дм^3$	Объем промежуточного раствора, $см^3$	Объем контрольного раствора, $см^3$
1	10	1	100
2	50	5	100
3	100	10	100
4	500	50	100
5	900	90	100

Получают пять стандартных растворов 2-хлорбензойной кислоты с массовой концентрацией органически связанного хлора от c = 10 до c = 900 $мкг/дм^3$.

Относительная погрешность полученных значений массовой концентрации органически связанного хлора в контрольных растворах не превышает 1,5 %.

Растворы хранят в стеклянных колбах с притертой пробкой в защищенном от света месте при температуре не выше 6 °С.

Приготавливают стандартные растворы в день их использования.

9.3.8 Приготовление растворов 4-хлорфенола

9.3.8.1 Приготовление основного раствор 4-хлорфенола

Растворяют 72,5 мг 4-хлорфенола в очищенной дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем до метки. Получают раствор с массовой концентрацией органически связанного хлора c = 200 $мг/дм^3$.

Раствор может храниться в течение 30 сут в стеклянной емкости при температуре от 2 °С до 8 °С.

9.3.8.2 Приготовление рабочего раствора 4-хлорфенола

Пипеткой переносят 5 $см^3$ основного раствора 4-хлорфенола в мерную колбу вместимостью 1000 $дм^3$ и доводят объем до метки очищенной дистиллированной водой. Получают раствор с массовой концентрацией органически связанного хлора c = 1 $мг/дм^3$.

Этот раствор может храниться в течение 7 сут в стеклянной емкости при температуре от 2 °С до 8 °С.

9.3.8.3 Приготовление стандартных растворов 4-хлорфенола

Приготовление стандартных растворов 4-хлорфенола проводят в том же порядке, как это описано для 2-хлорбензойной кислоты по 9.3.7.3.

Растворы хранят в стеклянных колбах с притертой пробкой в защищенном от света месте при температуре не выше 6 °С.

9.4 Гомогенизация пробы

Перед проведением испытаний пробу воды, подготовленную по 9.1, гомогенизируют для полноты смешения компонентов пробы и равномерности распределения взвешенных веществ.

Пробу перемешивают или встряхивают в стеклянной емкости. Если не удается полностью гомогенизировать пробу воды, то необходимо провести ее фильтрацию. В этом случае в испытуемой пробе будет определено содержание только компонентов АОХ в растворимой форме.

Для измерения отбирают 100 $см^3$ гомогенизированной испытуемой пробы.

9.5 Адсорбция на активированном сверхчистом угле

9.5.1 Общие положения

Перед адсорбцией пробы воды к испытуемой гомогенизированной пробе по 9.4 объемом 100 $см^3$ добавляют 5 $см^3$ основного раствора азотнокислого натрия по 9.3.4. Адсорбцию пробы проводят одним из методов, изложенных в 9.5.2—9.5.4.

9.5.2 Метод встряхивания

Пробу, подготовленную по 9.5.1, переносят в коническую колбу объемом 250 см³.

Добавляют 50 мг активированного сверхчистого угля, закрывают колбу пробкой и встряхивают в вибраторе суспензию в течение 1 ч.

Суспензию фильтруют, используя фильтрующее приспособление.

Если присутствующие в пробе вещества, например коллоидные или взвешенные компоненты, приводят к снижению фильтрации, то пробу разбавляют промывным раствором азотнокислого натрия по 9.3.4.1 и фильтруют под давлением.

Ополаскивают фильтр с осадком промывным раствором азотнокислого натрия по 9.3.4.1 объемом примерно 25 см³ несколькими порциями. Ополаскивание промывным раствором азотнокислого натрия объемом более 25 см³ уменьшает влияние неорганических галогенидов, но снижает извлечение органически связанных галогенов.

Информация о проведении этой процедуры должна быть внесена в протокол испытания.

Примечание —Не допускается отсасывать пробу досуха, так как это может привести к завышенному результату измерения, например от влияния загрязненного лабораторного воздуха.

При содержании в пробе воды неорганических галогенидов в пределах от 500 до 1000 мг/дм³ рекомендуется использовать колоночный метод по 9.5.4.

9.5.3 Метод перемешивания

Проводят адсорбцию ступенчато, применяя два «тканевых образца» активированного сверхчистого угля (6.2.2).

Испытуемую пробу, подготовленную по 9.5.1, переносят в коническую колбу вместимостью 100 см³.

В коническую колбу помещают магнит магнитной мешалки.

«Тканевый образец» угля прикрепляют к устройству для крепления и погружают устройство в колбу с пробой. Закрывают колбу пробкой и включают магнитную мешалку. Перемешивают пробу воды в течение 30 мин со скоростью 750 об/мин.

Содержимое в колбе сохраняют.

Извлекают «тканевый образец» угля с адсорбированной пробой. Помещают его на дно промывного устройства. Промывают «тканевый образец» угля промывным раствором азотнокислого натрия по 9.3.4.1 несколькими порциями по 12,5 см³ каждая. Удаляют промывной раствор.

Повторяют процедуру с оставшейся пробой воды и вторым «тканевым образцом» угля.

9.5.4 Колоночный метод

Используя перистальтический насос с политетрафторэтиленовой трубкой, испытуемую пробу, подготовленную по 9.5.1, пропускают через заполненные активированным углем по 6.2.3 две адсорбционные колонки со скоростью потока 3 см³/мин.

Внизу колонки помещают минеральную вату, насыпают на нее слой угля по 6.2.3 и закрывают уголь другим слоем минеральной ваты.

Примечание — Количество колонок может быть увеличено, если измеряемые значения AOX пробы в верхней и нижней колонках отличаются друг от друга менее чем в 10 раз.

Затем через колонки пропускают 25 см³ промывного раствора азотнокислого натрия по 9.3.4.1 при скорости потока 3 см³/мин.

Пропускание через колонки промывного раствора азотнокислого натрия объемом более 25 см³ снижает влияние неорганических галогенидов, но уменьшает результат органически связанных галогенов.

Информация об этом должна быть приведена в протоколе испытания.

Если твердые вещества, содержащиеся в пробе, должны быть включены в анализ, то необходимо, чтобы они находились вверху колонки.

9.6 Проведение испытания холостой пробы

Холостую пробу готовят разбавлением азотной кислоты очищенной дистиллированной водой. Проверяют pH полученного раствора. pH должен быть менее 2.

В качестве холостой пробы используют 100 см³ раствора.

Проводят адсорбцию пробы на активированном сверхчистом угле одним из методов по 9.5.

Массовая концентрация органически связанных галогенов для холостой пробы объемом 100 $см^3$ не должна превышать 30 мкг/$дм^3$. Если это значение больше, то проверяют правильность всех процедур испытания пробы — адсорбции, сжигания, титрования или работы регистрирующего устройства.

Наличие в лаборатории химикатов или других источников загрязнения воздуха может повлиять на результат испытания пробы.

Если в измеряемой адсорбируемой пробе массовая концентрация органически связанных галогенов низкая, а концентрация неорганических галогенидов высокая — около 1 г/$дм^3$, то это может привести к завышенному результату измерения пробы. В этом случае рекомендуется использовать холостую пробу с такой же массовой концентрацией неорганических галогенидов, что и в испытуемой пробе.

9.7 Проверка аппаратуры для сжигания пробы

9.7.1 Подготовку аппаратуры для сжигания проб проводят в соответствии с инструкцией к аппаратуре.

9.7.2 Перед началом испытания проводят двухэтапную проверку работы аппаратуры для сжигания пробы.

9.7.2.1 Этап 1: от 10 до 30 $мкдм^3$ контрольного раствора соляной кислоты по 9.3.5 с известной массовой концентрацией хлорида вводят микрошприцем непосредственно в титровальную ячейку с электролитом. Записывают показание регистрирующего устройства.

Процедуру повторяют не менее двух раз. Результат проверки считают положительным, если среднеарифметическое значение всех полученных показаний регистрирующего устройства не отличается от известного значения массовой концентрации хлоридов более чем на 5 %.

9.7.2.2 Этап 2: от 10 до 30 $мкдм^3$ контрольного раствора соляной кислоты по 9.3.5 с известной массовой концентрацией хлорида вводят микрошприцем непосредственно в кварцевую лодочку и помещают ее в печь аппаратуры для сжигания пробы. Записывают показания регистрирующего устройства. Процедуру повторяют не менее двух раз. Результат проверки считают положительным, если среднеарифметическое значение всех полученных показаний регистрирующего устройства не отличается от заданного значения массовой концентрации хлорида более чем на 5 %.

9.7.2.3 Для очистки аппаратуры для сжигания пробы от следов хлора после проверки, проведенной по 9.7.2.2, перед выполнением последующих испытаний вводят в кварцевую лодочку 2—3 капли очищенной дистиллированной воды и помещают ее в печь аппаратуры для сжигания пробы. Процедуру повторяют несколько раз до тех пор, пока не установятся стабильные показания регистрирующего устройства.

9.7.3 Контрольная проверка аппаратуры

Контрольную проверку проводят периодически, но не реже одного раза в полгода.

Для контрольной проверки работы аппаратуры используют один из стандартных растворов 2-хлорбензойной кислоты по 9.3.7.3 или один из стандартных растворов 4-хлорфенола по 9.3.8.3. Используют 100 $см^3$ стандартного раствора и испытание проводят любым методом по 9.5.

Записывают показание регистрирующего устройства.

Результат проверки считают положительным, если среднеарифметическое значение полученного показания регистрирующего устройства не отличается от известного значения массовой концентрации хлорида более чем на 10 %.

Для более полной проверки работы аппаратуры используют все стандартные растворы 2-хлорбензойной кислоты или все стандартные растворы 4-хлорфенола. Строят калибровочный график, откладывая по оси ординат измеренную массу хлорида, а по оси абсцисс — известное значение массовой концентрации хлорида.

Результат проверки считают положительным, если тангенс угла наклона калибровочной кривой находится в пределах от 0,95 до 1,05.

9.8 Проведение испытания

Влажный фильтр или «тканевый образец» угля, или влажный уголь с минеральной ватой из каждой колонки помещают в кварцевую лодочку и сжигают в печи аппаратуры для сжигания пробы при температуре 950 °С — 1000 °С.

Примечание — Необходимо избегать попадания серной кислоты в трубку сжигания.

Записывают показание регистрирующего устройства.

10 Обработка результатов испытания

Массовую концентрацию адсорбируемых органически связанных галогенов в пробе воды ρ_{AOX}, мкг/дм^3, вычисляют по формуле

$$\rho_{AOX} = (\rho_{AOX\text{-испытуемая проба}} - \rho_{AOX\text{-холостая проба}})\,K, \quad (2)$$

где $\rho_{AOX\text{-испытуемая проба}}$ — показание регистрирующего устройства для испытуемой пробы, мкг/дм^3;

$\rho_{AOX\text{-холостая проба}}$ — показание регистрирующего устройства для холостой пробы, мкг/дм^3;

K — коэффициент разбавления пробы по 9.1.

Примечание — Формулу (2) применяют для измерения суммарного содержания органически связанных галогенов в растворенной, летучей или адсорбированной формах.

Для измерения массовой концентрации органически связанных галогенов только в летучей форме в барботер вносят 100 см^3 пробы. Один конец барботера присоединяют к источнику кислорода для сжигания, а другой соединяют с трубкой сжигания аппаратуры. Устанавливают скорость подачи кислорода в аппаратуре для сжигания пробы.

Пропускают поток кислорода через измеряемую пробу в течение не менее 10 мин до стабильных показаний регистрирующего устройства.

Записывают показание регистрирующего устройства.

За результат испытания пробы воды по настоящему стандарту принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений, округленное до двух значащих цифр.

Расхождение между параллельными определениями не превышает 10 %.

11 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

- ссылку на настоящий стандарт;
- идентификацию пробы воды (наименование пробы воды, место отбора, тип пробы, параметры консервации);
- метод адсорбции;
- дату проведения испытания (число, месяц, год);
- результаты испытания.

Приложение А
(рекомендуемое)

Правила обращения с активированным сверхчистым углем

А.1 Рекомендуется использовать для настоящего метода активированный сверхчистый уголь подходящей адсорбционной емкости с низким содержанием неорганического хлорида.

А.2 Активированный сверхчистый уголь адсорбирует из воздуха различные летучие органические вещества, содержащие в том числе хлорированные соединения. Поэтому после вскрытия упаковки активированный сверхчистый уголь должен быть использован в течение 5 дней. Для того чтобы свести к минимуму загрязнение активированного сверхчистого угля, небольшие порции угля от 1,5 до 2,0 г (ежедневные необходимые количества) отбирают из герметично закрывающейся стеклянной емкости с запасом активированного сверхчистого угля и хранят в запаянных стеклянных ампулах. Содержание ампулы должно быть использовано в день ее вскрытия. Остаток из ампулы выбрасывают.

А.3 Оставшийся запас активированного сверхчистого угля хранят запечатанным. В случае повышенного загрязнения угля хлором, установленного в результате проверки, используют другую партию угля также после проверки его на уровень содержания хлора.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Метод определения содержания адсорбируемых органически связанных галогенов в растворенной форме SPE-AOX в воде с высоким содержанием солей после твердофазной экстракции

Б.1 Общие положения

По данному методу определяют суммарное содержание хлора, брома и йода (SPE-AOX) в присутствующих органических соединениях пробы воды в растворенной форме с высокой концентрацией неорганических галогенидов (свыше 100 г/дм^3) и более высоким содержанием химического потребления кислорода (до 1000 мг O_2/дм^3 включительно).

SPE-AOX выражают как массовую концентрацию хлорида (мкг/дм^3).

Б.2 Особые условия —по разделу 4 настоящего стандарта.

Б.3 Сущность метода

Пробу воды пропускают через фильтр с размером пор 0,45 мкм, подкисляют фильтрат азотной кислотой по 6.3.1, адсорбируют содержащиеся в пробе воды органически связанные галогены на стирол-дивинилбензольную сополимеризованную смолу, отделяют неорганические галогениды, промывая смолу промывным раствором подкисленного азотнокислого натрия по 9.3.4.1, и проводят извлечение органически связанных галогенов из стирол-дивинилбензольной сополимеризованной смолы с использованием метанола.

Б.4 Реактивы — по разделу 6 настоящего стандарта и указанные ниже:

Б.4.1 Очищенная стирол-дивинилбензольная сополимеризованная смола

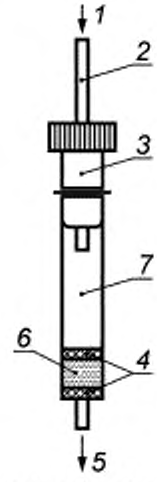
Перед испытанием смолу очищают от пыли, просеивая ее через сито с размером ячеек менее 0,4 мм.

Смешивают 5 см^3 метанола и 10 см^3 очищенной воды.

Водно-метанольную смесь пропускают через адсорбционную аппаратуру (рисунок Б.1) для смачивания смолы. Операцию повторяют дважды.

Б.4.2 Метанол — по ГОСТ 2222.

Б.5 Аппаратура, посуда и вспомогательные средства — по разделу 7 настоящего стандарта, а также адсорбционная аппаратура (рисунок Б.1).



1 — ввод пробы воды; *2* — пробка из политетрафторэтилена, *3* — соединительная трубка из политетрафторэтилена, *4* — пористая прокладка из политетрафторэтилена; *5* — выводное устройство из аппаратуры для сорбции смолой; *6* — стирол-дивинилбензольная сополимеризованная смола; *7* — стеклянная колонка

Рисунок Б.1 — Адсорбционная аппаратура

Б.6 Отбор проб проводят по разделу 8 настоящего стандарта.

Б.7 Подготовка испытуемой пробы

Б.7.1 Пробу воды, отобранную по Б.6, фильтруют через фильтрующее устройство с размером пор 0,45 мкм по 7.11 настоящего стандарта.

В случае необходимости пробу разбавляют водой или разбавленной азотной кислотой по 6.3.2 настоящего стандарта, используя не менее 10 см³ исходной пробы или фильтрата.

Вычисляют коэффициент разбавления *K*. Если коэффициент разбавления больше, чем 10, то разбавление проводят в два этапа.

Для измерения отбирают 100 см³ гомогенизированной пробы воды.

Значение SPE-AOX испытуемой пробы должно находиться в пределах оптимального рабочего диапазона аппаратуры от 10 до 300 мкг/дм³.

Массовая концентрация неорганических хлоридов в испытуемой пробе не должна превышать 100 г/дм³, а значение ХПК — 1000 мг O_2/дм³.

Б.7.2 Проведение испытания

100 см³ гомогенизированной пробы воды подкисляют азотной кислотой (6.3.1) или разбавленной азотной кислотой (6.3.2) для достижения pH менее 2 и пропускают ее под давлением через колонку, заполненную смолой. Устанавливают скорость потока 3 см³/мин. Колонка не должна оставаться сухой.

Промывают смолу, пропуская через нее 50 см³ промывного раствора азотнокислого натрия (9.3.4.1) со скоростью потока 3 см³/мин.

Выводят через выводное устройство оставшийся раствор.

Добавляют 1 см³ метанола в колонку и затем еще 4 см³ метанола. Промывают колонку очищенной дистиллированной водой.

Водно-метанольную смесь помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем очищенной водой до метки.

Проводят адсорбцию полученной водно-метанольной смеси одним из методов по 9.5 настоящего стандарта и проводят сжигание, как указано в 9.8.

Записывают показания регистрирующего устройства.

Б.7.3 Испытание холостой пробы проводят по 9.6 настоящего стандарта.

Б.8 Обработка результатов испытания

Массовую концентрацию хлоридов SPE-AOX, мкг/дм³, в пробе воды вычисляют по формуле

$$\rho_{\text{SPE-AOX}} = (\rho_{\text{SPE-AOX-испытуемая проба}} - \rho_{\text{SPE-AOX-холостая проба}})\, K, \qquad (Б.7.1)$$

где $\rho_{\text{SPE-AOX-испытуемая проба}}$ — показание регистрирующего устройства для испытуемой пробы, мкг/дм³,

$\rho_{\text{SPE-AOX-холостая проба}}$ — показание регистрирующего устройства для холостой пробы, мкг/дм³,

K — коэффициент разбавления пробы по Б.7.1.

За результат испытания принимают среднеарифметическое значение двух определений, округленное до двух значащих цифр.

Погрешность метода не превышает 10 %.

УДК 663.6:006.354 ОКС 85.040 К59

Ключевые слова: процессы производства, целлюлозно-бумажная промышленность, пробы воды, природные и сточные воды, ионы хлора, массовая концентрация органически связанных галогенов

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 08.04.2011. Подписано в печать 03.05.2011. Формат 60x84 $^1/_8$. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,80. Тираж 174 экз. Зак. 324.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.