ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Качество воды. Определение содержания адсорбируемых органических галогенов (АОГ)

СТ РК ИСО 9562-2006

(ИСО 9562:2004 Качество воды - Определение содержания адсорбируемых органических галогенов (АОГ) , IDT)

Издание официальное

Комитет по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН РГП «Казахстанский институт стандартизации и сертификации»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан от 15 июня 2006 г. №234

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 9562:2004 «Качество воды - Определение содержания адсорбируемых органических галогенов (АОГ)»

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2011 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 1
4 Интерференции 1
5 Принцип 2
6 Реактивы 2
7 Аппаратура 4
8 Отбор и предварительная обработка пробы 6
9 Процедура 7
10 Расчет 11
11 Отчет тестирования 12
12 Требования безопасности 12
Приложение А (информационное) Определение содержания растворимых органически связанных галогенов после экстракции твердой фазы (SPE-AOГ) в воде с высоким содержанием солей..... 13
Приложение В (информационное) Обработка активированного углерода 18
Приложение С (информационное) Статистические технические характеристики 19
Приложение (справочное) Библиография 21

Введение

Адсорбирующие органически связанные галогены (АОГ) являются аналитической конвенцией. Результатом является параметр, используемый для контроля за качеством воды. Он представляет собой совокупность органически связанного хлора, брома и йода (но не фтора), которая может адсорбироваться активированным углем при определенных условиях и, если проба не профильтрована, включать взвешенные частицы.

Пользователь должен быть осведомлен о том, что отдельные проблемы могут потребовать спецификации дополнительных минимальных условий

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Качество воды . Определение содержания адсорбируемых органических галогенов (АОГ)

Дата введения:01.07.2007

1 Область применения

Настоящий стандарт описывает метод прямого определения содержания органически связанного хлора, брома и йода (выраженных как хлор) в воде (обычно 10 μg/л), адсорбируемых активированным углеродом

Данный метод применяется к тестовым пробам (см. 9.2) с концентрацией ионов неорганического хлора менее 1 г/л. Пробы с высокими концентрациями разбавляются до начала проведения анализа.

Данный метод также применим к пробам, содержащим взвешенные твердые частицы с адсорбированными галогенами в твердых частицах (например. нерастворимые галиды). Фильтрация пробы до проведения анализа позволяет разделить определение содержания растворенных и сыпучих адсорбируемых органически связанных галогенов (АОГ).

Фильтрованные пробы с высоким содержанием неорганического хлора анализируются при помощи модифицированного метода (растворенные органически связанные галогены после экстракции твердой фазы в воде с высоким содержанием соли (ЭТФ-АОГ). Однако, полученные результаты могут значительно отличаться от результатов требуемого метода.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте используются использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 83-79 Реактивы. Натрий углекислый безводный. Технические условия ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия.

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

.ГОСТ 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4234-77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 4232-77 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 4233 - 77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4517-87 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе.

ГОСТ 10003-90 Стирол. Технические условия

ГОСТ 6995-77 Реактивы. Метанол-яд. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.

ГОСТ 24481-80 Вода питьевая. Отбор проб.

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

ГОСТ 27384-87 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.

ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний.

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

ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

ГОСТ 29251-91 (ИСО 385-1-84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте используются следующие термины и определения:

3.1 Адсорбируемые органически связанные галогены (АОГ): Эквивалентный объем хлора, брома и йода содержащийся в органических соединениях, выраженный как хлор при определении согласно данному стандарту.

3.2 Растворенный органический углерод (РОУ): Объем органически связанного углерода содержащегося в воде, состоящий из соединений, проходящих сквозь мембранный фильтр диаметром пор 0,45 μm и включающий цианат и роданат.

4 Интерференции

4.1 Высокие значения АОГ обусловлены содержанием активного хлора и некоторых неорганических соединений брома и йода, безвозвратно связанные с углеродом. Реакцию этих окисляющих веществ с органическими веществами, содержащимися в пробе, а также с активированным углеродом можно предотвратить путем добавления сульфита натрия сразу же после от-

бора пробы.

4.2 Органические соединения брома и йода во время окисления могут распасться на элементарный бром или йод соответственно, что дает высокое окисление данных элементов. Эти фракции АОГ могут быть определены не полностью, что приводит к отрицательному смещению.

4.3 Пробы, содержащие живые клетки (например, микроорганизмы или водоросли) могут дать высокие результаты из-за содержания хлора. В таких случаях проба не анализируется в течение 8 часов после окисления.

4.4 Пробы с высокой концентрацией хлора (приблизительно 1 г/л), после процедуры взбалтывания в соответствии с 9.3.2 дают более высокую интерференцию, чем при использовании адсорбирующих колонок.

4.5 Спирты, ароматические соединения или карбоновые кислоты способствуют отрицательному смещению (например, если значение РОУ > 100 мг/л).

4.6 Для проб содержащих взвешенные твердые вещества применение метода помешивания 9.3.3 может привести к недостаточному охвату частиц. Если частицы содержат вещества, дополняющие АОГ, рекомендуется использовать метод помешивания или метод использования колонок.

4.7 Восстановляемость некоторых полярных и гидрофильных соединений, таких как монохлоруксусная кислота, неполная.

5 Принцип

Окисление водной пробы азотной кислотой. Адсорбция активированным углем органических соединений содержащихся в пробе путем взбалтывания или помешивания, либо адсорбцией колонок. Вытеснение неорганических галогенидов путем промывания активированного угля раствором нитрата натрия окисленным азотной кислотой. Сжигание насыщенного углерода потоком кислорода. Поглощение водородных галоидов в акцепторном растворе и определение содержания ионов галоидов аргентометрическим титрованием, таким как микрокалометрия. Выражение результата в массовой концентрации хлорида.

6 Реактивы

Использовать реактивы только признанного аналитического уровня. Подтвердить чистоту воды, реактивов и газов.

Содержание АОГ должно быть незначительным при сравнении с наименьшим определяемым содержанием АОГ. Общее содержание АОГ в воде, химикатах и газах можно проверить путем измерения общего содержания холостого теста (10.2).

6.1 Вода, степень 1, в соответствии с [9]

6.2 Активированный уголь, обработка которого описывается в приложении В, для одной из трех процедур указанных в данном пункте. Для определения абсорбционной способности можно применять несколько методов, один из которых описан в ссылке [1]. Йодное число указывает на абсорбционную способность активированного угля. Согласно методу, описанному в ссылке [1], йодное число должно быть > 1 050.

Значение холостого теста промытого активированного угля не должно превышать 15 µg эквивалента хлорида на грамм активированного угля.

6.2.1 Активированный уголь для процедуры взбалтывания, размер гранул 10 µm - 50 µm.

6.2.2 Шерстяной покров активированного угля для процедуры помешивания, доступны в продаже[1)].

6.2.3 Активированный уголь для процедуры использования адсорбирующих колонок, размер гранул 50 µm - 150 µm.

6.3 Азотная кислота, HNO_3. *по ГОСТ 4461*

6.3.1 Азотная кислота, концентрированная, $\rho(HNO_3)$ = 1,4 г/мл, $w(HNO_3)$=65 %.

6.3.2 Азотная кислота, разбавленная, с (HNO_3) = 0,02 моль/л.

6.4 Соляная кислота, с(HCl) = 0,010 моль/л по *ГОСТ 3118*.

Молярность должна быть точно известна, так как кислота используется для проверки микротитрования 9.5.1.

6.5 Серная кислота, H_2SO_4, $\rho(H_2SO_4)$ = 1,84 г/мл по *ГОСТ 4204-77*.

6.6 Газы сжигания, например кислород (O_2), или смесь кислорода с инертным газом.

6.7 Нитрат, основной раствор, с ($NaNO_3$) = 0,2 моль/л по *ГОСТ 83-79*.

Растворить 17 г нитрата натрия ($NaNO_3$) в воде (6.1) в мерной колбе объемом 1000 мл, добавить 25 мл концентрированной HNO_3 (6.3.1), и довести водой (6.1).

При условии хранения в бутылке из темного стекла, раствор годен в течение трех месяцев.

6.8 Нитратный раствор для промывания, с($NaNO_3$) = 0,01 моль/л, pH ≈ 1,7.

Накапать пипеткой 50 мл основного раствора нитрата (6.7) в мерную колбу объемом 1 000 мл и довести водой (6.1).

При условии хранения в бутылке из темного стекла, раствор годен в течение одного месяца.

6.9 Раствор сульфита натрия, с(Na_2SO_3) = 1 моль/л *по ГОСТ 4171-76*.

Растворить 126 г Na_2SO_3 в воде (6.1), в мерной колбе объемом 1 000 мл и довести водой (6.1).

Раствор годен в течение одного месяца, при температуре хранения 2 °С - 8 °С.

6.10 4-хлорфенол, основной раствор, ρ_{Cl}(AOX) = 200 мг/л.

Растворить 72,5 мг 4-хлорфенола (C_6H_5ClO) в воде (6.1) в мерной колбе объемом 100 мл и довести водой (6.1).

В целях безопасности рекомендуется использование коммерчески доступных растворов. Данный основной раствор можно хранить в течение одного месяца в стеклянной бутылке при температуре от 2 °С до 8 °С.

6.11 4-хлорфенол, рабочий раствор, ρ_{Cl}(АОГ) = 1 мг/л.

Накапать пипеткой 5 мл основного раствора 4-хлорфенола (6.10) в мерную колбу объемом 1 000 мл и довести водой (6.1).

Данный рабочий раствор можно хранить в течение одной недели в стеклянной бутылке при температуре от 2 °С до 8 °С.

6.12 2-хлорбензойная кислота, основной раствор ρ_{Cl}(АОГ) = 250 мг/л.

Растворить 110,4 мг 2-хлорбензойной кислоты (ClC_6H_4COOH) в воде в мерной колбе объемом 100 мл и довести водой (6.1).

---

1) Соответствующий продукт доступный в продаже можно приобрести в Normenausschuss Wasserwesen (NAW), DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 10772 Berlin. Данная информация предоставлена для удобства пользователей данного Международного Стандарта и не является официальным одобрением ISO данного продукта. Можно использовать эквивалентные продукты, дающие такой же результат.

Процесс растворения 2-хлорбензойной кислоты очень медленный. Рекомендуется готовить данный раствор за день до использования.

Данный основной раствор можно хранить в течение одного месяца в стеклянной бутылке при температуре от 2 °С до 8 °С.

6.13 2-хлорбензойная кислота, рабочий раствор, ρ_{Cl}(АОГ) = 1 мг/л.

Накапать пипеткой 4 мл основного раствора 2-хлорбензойной кислоты (6.12) в мерную колбу объемом 1000 мл и довести до объема водой (6.1).

Данный рабочий раствор хранить в течение одной недели в стеклянной бутылке при температуре от 2 °С до 8 °С.

6.14 Стандартные растворы для проверки, для всей процедуры (9.5.2).

Накапать пипеткой, 1 мл, 5 мл, 10 мл, 20 мл, и 25 мл рабочих растворов (6.11 или 6.13) в пять отдельных мерных колб объемом 100 мл и довести водой (6.1).

Массовая концентрация АОГ этих растворов 10 μg/л, 50 μg/л, 100 μg/л, 200 μg/л и 250 μg/л соответственно. Концентрация данных растворов необходимо выбирать таким образом, чтобы покрыть общий рабочий диапазон. Подготовить свежие стандартные растворы в день использования.

Иодид калия(KI) по *ГОСТ 4232-74.*

6.15 Крахмальный раствор, массовой фракции 1 %.

7 Аппаратура

7.1 Прибор для измерения абсорбции активированного угля.

7.1.1 Прибор для измерения абсорбции при взбалтывании (9.3.2).

7.1.1.1 Фильтровальный прибор, с фильтровальной воронкой объемом

V= 0,15 л и диаметром фильтра 25 мм.

7.1.1.2 Поликарбонатный мембранный фильтр, диаметром фильтра 25 и шириной пор 0,45 μm или эквивалентный фильтровальный материал.

7.1.1.3 Коническая колба, 250 мл, в соответствии с ИСО 3696

7.1.1.4 Механический шейкер, согласно п. 7.1.1.3, с кронштейном.

7.1.2 Адсорбционный прибор, применяемый для метода помешивания (9.3.3)

Коническая колба, 100 мл, согласно *ГОСТ 25336*

7.1.2.1 Крепление для шерстяного покрова активированного угля, например, кольцо, прикрепленное к пробке.

7.1.2.2 Шерстяной покров активированного угля, круглые диски, 13 мм × 3 мм, волокно активированного угля (100 % углерод), удельная поверхность 1 600 $м^2$/г, масса 25 мг (для каждого измерения используется два шерстяных покрова общей массой 50 мг активированного угля).

7.1.2.3 Прибор ополаскивания, например, магнитная мешалка с цилиндрической стеклянной фильтровальной воронкой для фиксации активированного угля.

7.1.3 Адсорбционный прибор применяется для процедуры использования колонок. Подходящий насос, поршневой насос с политетрафторэтиленовой трубой (PTFE) и адсорбционными трубками с внутренним диаметром 3 мм, длиной 40 мм - 50 мм, прикрепляется вертикально один за другим. Допускается применение колонок других размеров. Каждую трубку заполнить 50 мг активированного угля. Добавить пробу из верхушки колонки и перенести через колонку, увеличивая давление.

7.1.3.1 Керамическая шерсть, или другой подходящий материал, не содержащий галогенов, применяется для фиксации активированного угля в колонках.

7.2 Прибор сжигания и обнаружения.

7.2.1 Прибор сжигания, состоит из печи, нагреваемой до температуры 950 °С, оборудованный кварцевой трубкой с внутренним диаметром 2 - 4 см и длиной около 30 см (рис. 1), с общими вертикальными и горизонтальными трубами сжигания.

7.2.2 Кварцевый контейнер, подходящий для кварцевой трубы.

7.2.3 Аргентометр, для определения концентрации галоидов. Обычно используют микрокалометр, подходящий для определения 1 μg хлорида (абсолютного), с коэффициентом вариации 10 % (повторяемость), или похожий прибор (например, титрование раствором разбавленного ($AgNO_3$) для определения содержания ионов хлорида.

7.2.4 Абсорбер, наполнений серной кислотой (6.5) необходим для высушивания газа. Кислота не должна попадать в печь. Кислоту необходимо заменить, если ее объем увеличился более чем на 20 %.

7.2.5 Шприц, подходящий для отмеривания пипеткой 10 µl - 100 µl соляной кислоты (6.4).

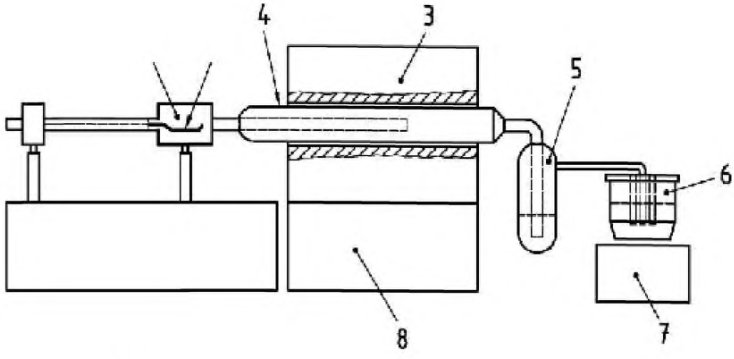
7.3 Дополнительные приборы

7.3.1 Мерная колба, 1 000 мл по *ГОСТ 1770*

7.3.2 Плоскодонные бутылки для проб, 1 000 мл.

7.4 Пипетки *ГОСТ 29227-91*

9 1 2



Ключ
1 Вводное отверстие для проб АОГ
2 Проба АОГ
3 Печь
4 Трубка сжигания
5 Абсорбер, наполненный серной кислотой (6.5)
6 Ячейка титрования
7 Мешалка
8 Прибор для контроля температуры и газового потока
9 Сжигание газового приема

Рис. 1 — Схема прибора для определения содержания АОГ (Пример)

8 Отбор проб и предварительная обработка пробы

Использовать стеклянную или пластиковую посуду и соответствующий герметичный материал, например, политетрафторэтилен (PTFE). Проверить, чтобы потери органически связанных галогенов или загрязнения не интерферировали.

При низких концентрациях органических галогенных соединений (если ρ_{Cl}(АОГ) < 50 µg/л) предпочтительно использовать стеклянные контейнеры.

Собрать пробы, принимая во внимание особенные качества матрицы, таким образом, чтобы избежать потерь анализируемых веществ.

Если проба содержит окисляющие реактивы во время отбора проб добавить до 10 мл раствора сульфита натрия (6.9) на литр пробы.

К тестовым пробам для содержания активного хлора до или после добавления сульфита натрия (6.9), применить следующую процедуру для различных аликвот проб.

а) Перенести несколько миллилитров окисленной пробы в тестовую трубу. Растворить несколько кристаллов иодида калия (KI) (6.15) в пробе и добавить несколько капель 1 % раствора крахмала (6.16). Синий цвет указывает на содержание активного хлора. Другие оксиданты с достаточным потенциалом окисления могут также дать такую реакцию.

б) Добавить 2 мл концентрированного HNO_3 (6.3.1) на литр пробы и полностью заполнить бутылку, не оставляя воздушного промежутка, при необходимости (4.3) оставить пробу на 8 часов. Обычно количество добавленной кислоты достаточно для получения pH < 2. Возможно, потребуется добавление более концентрированной или разведенной HNO_3 (6.3.1 или 6.3.2) для получения данного pH.

в) Проанализировать водную пробу сразу же после отбора проб или при содержании живых клеток (4.3) 8 часов после отбора проб. Если это невозможно, но хранение необходимо, хранить окисленную пробу при температуре 4 °С или заморозить.

г) До начала проведения анализа проба должна согреться до комнатной температуры *(23-27 °С)*.

При содержании летучих органических галогенсодержащих соединений, например, хлорированных растворителей, рекомендуется начать анализ пробы в течение 24 часов после отбора проб. Максимальное время хранения не указывается, так как отдельные обстоятельства продиктуют необходимые действия.

9 Процедура

9.1 Общее

До начала анализа рекомендуется определить лимит определения количества по холостым измерениям (10.2) в качестве грубой оценки. Согласно результатам, лимит определения может сравняться с девятикратным значением стандартного отклонения холостого значения.

Тестовая проба, взятая на анализ ρ_{Cl}(АОГ) должна иметь значение, находящееся в пределах оптимального рабочего диапазона инструмента, который в основном находится в интервале 10 μg/л - 300 μg/л. Концентрация хлора не должна превышать 1 г/л. Возможно, до начала проведения анализа будет необходимо разбавить пробу HNO_3 (6.3.2) для получения pH < 2.

Если разбавление неизбежно, использовать не менее 5 мл исходной пробы. Зафиксировать коэффициент разбавления (конечный объем, разделенный на исходный объем) и принимать во внимание при расчете. Если коэффициент разбавления больше 10, разбавить его в два приема.

Пробы с высокой концентрацией хлора можно анализировать, используя измененный метод, описанный в Приложении А.

Прим 1 в п. 9 описывается только микрокалометрическая процедура

Прим 2 Полная адсорбция достигается, если значение COD ниже 10 мг/л.

9.2 Гомогенизация

Пробу необходимо гомогенизировать путем помешивания или взбалтывания пробы в бутылке для проб до полного смешения.

Использовать 100 мл тестовой пробы на гомогенизацию.

Вместе с тестовыми пробами анализировать холостые пробы (9.4).

Если проба полностью не гомогенизируется, рассматривать фильтрование до начала предварительной обработки любой пробы. В таких случаях, определяются только растворимые АОГ компоненты пробы. Если проба была профильтрована, необходимо точно указать в отчете, что данный результат представляет только растворенные АОГ.

9.3 Адсорбция активированного угля

9.3.1Общее

До начала адсорбции активированного угля, добавить 5 мл основного раствора нитрата (6.7) к тестовой пробе (9.2).

9.3.2 Процедура взбалтывания

Перенести обработанную тестовую пробу (9.3.1) в плотно закупоренную коническую колбу (7.1.1.3), номинальный объем которой не должен превышать 250 мл во избежание свободного пространства.

Добавить 50 мг активированного угля (6.2), закупорить колбу и взбалтывать суспензию в течение 1 часа.

Профильтровать суспензию через фильтровальный прибор (7.1.1.1). При возникновении проблем при фильтрации, разбавить выборку из пробы и фильтровать под давлением.

Промыть осадок на фильтре, несколькими порциями (приблизительно 25 мл) промывочным раствором азота (6.8). Споласкивание при использовании > 25 мл, промывочного раствора азота (6.8) снижает интерференции хлора, но также снижает восстанавливаемость АОГ. Соответствующая информация должна быть указана в лабораторном отчете, отражающая использование данных модификаций в процедуре.

Не откачивать досуха, так как это может привести к завышению результатов, например, из загрязненного лабораторного воздуха. Поместить влажный фильтр и осадок на фильтре в кварцевый контейнер 7.2.2 и следовать согласно 9.6.

Концентрацию хлора в интервале от 500 мг/л - 1 000 мг/л нельзя снижать, разбавляя пробу, из-за соответствующего снижения значения содержания АОГ согласно 9.1. В данном случае рекомендуется использовать процедуру адсорбирующих колонок 9.3.4.

9.3.3 Процедура помешивания (карбодисковый метод)

Проводить абсорбцию необходимо последовательно, добавляя активированный уголь. Перенести обработанную тестовую пробу из 9.3.1 в коническую колбу 100 мл (7.1.2.1). Вставить пластинку магнитной мешалки в коническую колбу.

Отрегулировать шерстяной покров активированного угля в креплении (7.1.2.2) и окунать в пробу. Плотно закрыть колбу пробкой крепления. Помешивать пробу в течение 30 минут при скорости 750 мин$^{-1}$.

Извлечь шерстяной покров и расположить на дне прибора ополаскивания (7.1.2.4). сохранить пробу и сполоснуть несколькими порциями 12,5 мл промывочного раствора азота (6.8). Удалить промывочный раствор.

Повторить процедуру с сохраненной пробой и вторым шерстяным покровом активированного угля. Следовать п. 9.6.

9.3.4 Процедура использования адсорбционных колонок

Пропустить обработанные пробы, полученные в п. 9.3.1 через две адсорбционные колонки (7.1.3), установленные вертикально в ряд при скорости потока 3 мл/мин.

Сполоснуть колонки 25 мл промывочного раствора азота (6.8) при скорости потока 3 мл/мин. Следовать согласно п. 9.6.

Если необходимо определить специальные вещества, крайне необходимо чтобы твердые частицы оставались на верхушке колонки.

При споласкивании промывочным раствором азота объемом > 25 мл (6.8) снижаются интерференции хлора, но также снижается восстанавливаемость АОГ. Соответствующая информация должна отражаться в лабораторных отчетах с указанием использования данной модификации к процедуре.

9.4 Холостое определение

Провести холостое определение, используя 100 мл разбавленного HNO_3 (6.3.2) вместо пробы и проанализировать таким же образом, как и предыдущую пробу.

Зафиксировать значения, полученные при измерении аргентометром, выраженные в кулонах (С), Q_0 для холостых проб. Рассчитать значение ρ_{Cl}(холост.) как указано в п. 10.1.

Рассчитанное значение содержания АОГ холостой пробы ρ_{Cl}(холост.) не должно превышать 30 μg/л на объем тестовой пробы 100 мл. Если данное значение превышается, проверить все шаги адсорбции, сжигание и аргентометрическое титрование в отдельности.

В практике, рассчитанные значения содержания АОГ для холостых проб ρ_{Cl}(холост. < 10 μg/л) достигаются легко. Значительное загрязнение лабораторного воздуха может возникнуть из-за лабораторных химикатов или других источников.

При содержании рабочей пробы (9.2) низкого значения ρ_{Cl}(АОХ) и концентрации хлора приблизительно 1 г/л, может возникнуть положительное смещение. В этих случаях, рекомендуется оживить холостую пробу такой же концентрацией хлора, как и в тестовой пробе. Таким образом, любое смещение ≤ 5 %, вызванное содержанием неорганического хлора может быть компенсировано.

9.5 Предварительные тесты и контрольные испытания

9.5.1 Испытания используемого инструментария для определения концентрации галоидов

В случае микроколометрического определения, ежедневно проверять инструмент, в рамках соответствующего рабочего диапазона, используя не менее одного тестового раствора согласно следующему.

а) Шприцом (7.2.5) влить 50 - 80 μl раствора соляной кислоты (6.4) в ячейку титрования.

б) Измерить количество загрузки, используемое в данном тесте.

Колометрическая теория предполагает 100 % результат. Вычислить коэффициент теста, а, по формуле (1):

$$Q = a \times Q_t \qquad (1)$$

где

Q измеренное количество загрузки, выраженное в кулонах (С), для пробы соляной кислоты;

Q_t теоретически измеренное количество загрузки, выраженное в кулонах (С), для пробы соляной кислоты;

а тестовый коэффициент. Рассчитать теоретическое количество загрузки, Q_t по формуле (2):

$$Q_t = V \times c_{cl} \times F \qquad (2)$$

где

V объем раствора соляной кислоты выраженный с литрах;

c_{Cl} концентрация хлора в растворе соляной кислоты выраженная в молях на литр;

F число Фарадея (F = 96 484,56 С /моль). Измерительный прибор подходит для анализа, если тестовый коэффициент, а, находится в интервале от 0,97 до 1,03.

9.5.2 Проверка всей процедуры

9.5.2.1 Ежедневная проверка

Ежедневно проверять всю процедуру, используя стандартный раствор (6.14) средней концентрации рабочего диапазона инструмента. Рассчитать значения ρ_{Cl}(АОГ) согласно п. 10.1.

Таким образом, получается значение ρ_{Cl}(АОГ) и теоретическое значение не должно отклоняться более чем на 10 % (восстанавливаемость 90% -110%).

9.5.2.2 Первоначальная проверка

Первичная проверка требуется в том случае, когда данный метод впервые проводится в лаборатории если:

— значительная часть прибора заменена,

— ежедневная проверка (9.5.2.1) показывает отклонение > 10 % или

— для проведения определений набираются новые сотрудники. Данная первоначальная проверка проводится согласно следующему:

а) Анализировать холостую пробу (9.4) и не менее пяти стандартных растворов (6.14), сравнить полученные результаты, рассчитанные как указано в п. 10.1, с номинальными значениями.

б) Тестировать корреляцию измеренных значений, сравнивая с номинальными значениями содержания АОГ (функция восстанавливаемости).

Результат положительный, если коэффициент корреляции равен W 0,999 и наклон функции восстанавливаемости находится в интервале от 0,95 до 1,05. Также данные можно оценить графически, что поможет определить содержание любых превышений рабочего диапазона.

Высокие вариации или нелинейность функции восстанавливаемости могут отрицательно повлиять на результаты.

9.6 Сжигание и определение содержания ионов галоидов

Температура в приборе сжигания должна быть не менее 950 °С (7.2.1), тогда как остальные параметры выбираются согласно информации предоставленной производителем.

Соединить газоснабжение к трубке сжигания, трубку сжигания к абсорберу (7.2.4).

ОСТОРОЖНО — Избегать обратной циркуляции серной кислоты в трубку сжигания, что вызывается снижением температуры или давления.

Отрегулировать газоснабжение до 150 мл/мин.

Перенести влажный фильтр вместе с осадком на фильтре, полученном при взбалтывании (9.3.2), шерстяной покров, полученный путем помешивания (9.3.3), влажный активированный уголь и керамическую шерсть из каждой колонки или применяя процедуру использования колонок (9.3.4) в кварцевый контейнер (7.2.2).

Вставить кварцевый контейнер по 7.2.2 в нагретую зону сжигательного аппарата (7.2.1), оборудованного аргентометром по 7.2.3, следуя инструкциям производителя.

Записать измеренные значения, полученные при использовании аргентометра, выраженные в кулонах (С), Q_s, для тестовых проб (9.2) и следовать 10.1.

Прим. 1 Несколько экспериментальных переменных, например, объем примененного активированного угля, объем тестовой пробы (9.2), размеры печи, продолжительность обработки, температура сжигания и регулирование газового потока (6.6) будут зависеть от типа прибора, а также влиять на результат.

10 Расчет

10.1 Массовая концентрация адсорбируемых органически связанных галогенов [ρ_{Cl}(АОГ)]

Рассчитать массовую концентрацию адсорбируемых органически связанных галогенов по формуле (3):

$$\rho_{Cl}(\text{АОГ}) = \frac{(Q_S - Q_0)M \times 1000}{V \times F} = p_{cl}(проба) - p_{cl}(холост.) \qquad (3)$$

где

ρ_{Cl}(АОГ) рассчитанная массовая концентрация адсорбируемых органически связанных галогенов, выраженных как хлор в миллиграммах на литр (мг/л) или микрограммах на литр (µg/л);

ρ_{Cl} (пробы) некорректированное значение ρ_{Cl}(АОГ), выраженное в тех же единицах измерения что и ρ_{Cl}(АОГ) тестовой пробы;

ρ_{Cl}(холост.) значение ρ_{Cl}(АОГ), выраженное в expressed в тех же единицах измерения, что и ρ_{Cl}(АОГ), холостой пробы;

M молярная масса хлора, M= 35,45 × 10^6 µg/моль, если результат выражен в микрограммах на литр (µg/л) и M = 35,45 × 10^3мг/моль, если результата выражен в миллиграммах на литр (мг/л);

V объем, выраженный в миллилитрах (мл), исходной пробы содержащейся в тестовой пробе согласно 9.2;

F число Фарадея, определенное по формуле (2).

Символы Q_0 и Q_s определены в 9.4 и 9.6.

Результаты выражать в μg/л ли мг/л хлора до двух значащих цифр.

Пример ρ_{Cl}(АОГ) = 74 μg/л

ρ_{Cl}(АОГ) = 6,2 мг/л

10.2 Проверка завершенности общей адсорбции

Используя два различных объема тестовой пробы и/или путем пошагового разбавления, полученные значения ρ_{Cl}(АОГ) не должны отличаться более чем на 10 %. В случае, когда значение ρ_{Cl}(АОГ) < 100 μg/л, абсолютная разница двух результатов не должна превышать 10 μg/л.

11 Отчет тестирования

В отчете необходимо указать следующую информацию:

- ссылка на данный стандарт;
- точное определение содержания водной пробы;
- предварительная обработка, адсорбция, сжигание, и используемые методы определения;
- результаты тестирования в соответствии с п. 10;
- любые факты, которые могли повлиять на результат.

12 Требования безопасности

12.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и требования электробезопасности по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в нормативном документе на приборы и оборудование.

12.2 Отработанные растворы после использования необходимо слить в канализацию большим количеством воды.

Приложение А
(справочное)

Определение растворимых адсорбируемых органически связанных галогенов после экстракции твердой фазы (ЭТФ-АОГ) в воде с высоким содержанием соли

А.1 Общее

Для фильтруемых проб с высоким содержанием неорганического хлора (до 100 г/л) и более высоким содержанием РОУ (до 1 000 мг/л) можно применять данный модифицированный метод определения АОГ.

Недопустимо полагать что результаты, полученные путем данного метода и

путем применения нормативного метода эквивалентны.

А.2 Термины и определения

В данном приложении используются следующие термины и определения.

А.2.1 Растворенные адсорбируемые органически связанные галогены после экстракции твердой фазы в воде с высоким содержанием соли. ЭТФ-АОГ

Эквивалентный объем хлора, брома и йода, содержащийся в органических соединениях, выраженный в качестве хлора, при определении согласно данному приложению.

А.3 Интерференции в соответствии с главой 4.

А.4 Принцип

Фильтрование пробы через фильтр с эффективным диаметром пор 0,45 μm. Окисление фильтрата азотной кислотой. Адсорбция органических соединений содержащихся в пробе стирол – дивинилбензол сополимеризационной смолы (первая адсорбция). Смещение неорганических галоидов при споласкивании смолы окисленным раствором нитрата натрия. Вымывание смолы метанолом, разбавление метанолового раствора водой. Обработка данного водного/метанолового раствора согласно раздела 9.

А.5 Реактивы

А.5.1 Стирол – дивинилбензол сополимеризационная смола, с узким распределением, без содержания галогенсодержащих соединений ГОСТ *10003-90.*

Пыльные частицы можно удалить путем просеивания, шаг сетки < 0,4 мм. Очистку смолы проводить согласно ссылке [2]. В целях кондиционирования, смола постоянно хранится под метанолом (А.5.2). см. ссылки [3] - [6].

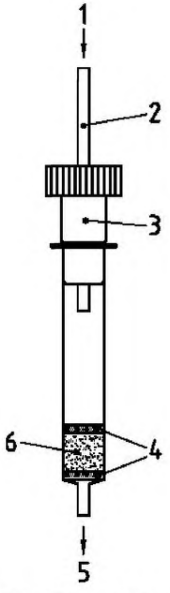
Смола доступна в продаже с уже заполненными соответствующими адсорбционными колонками[2]).

А.5.2 Метанол, CH_4O *ГОСТ 6995-77.*

А.6 Аппаратура

А.6.1 Адсорбционный прибор для использования смолы, см. на рис. А.1

Подходящая адсорбционная трубка заполненная, к примеру, 1 мл стироддивинилбензол сополимеризационной смолой (А.5.1). Уже наполненные 1,5 г



адсорбционной смолой трубки доступны в продаже[2)]. Проба добавляется к вышеуказанной колонке и транспортируется через смолу, например, применяя поршневой насос с политертрафторэтиловыой (PTFE) трубкой.

Ключ
1 Впускное отверстие для пробы
2 PTFE пробка
3 PTFE соединительная трубка
4 PTFE фритты
5 Выходное отверстие для пробы
6 Адсорбирующая смола

Рис. А.1 — Пример прибора адсорбирующей смолы для определения содержания ЭТФ-АОГ

А.7 Отбор проб и предварительная обработка См. п. 8.

А.8 Процедура

[2)].Соответствующий продукт доступный в продаже можно приобрести в Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V, 10772 Berlin. Данная информация предоставлена для удобства пользователей данного Международного Стандарта, но не являет собой официальное одобрение ISO данного продукта. Эквивалентные продукты можно использовать в том случае, если они могут дать такие же результаты.

А.8.1 Подготовка тестовой пробы

Профильтровать пробы, содержащие частицы, через фильтровальный аппарат (7.1.1.1) с шириной поры 0,45 μm.

Если необходимо разбавление, [водой (6.1) или разбавление HNO_3 (6.3.2)], использовать не менее 10 мл исходной пробы или фильтрата соответственно.

Отметить коэффициент разбавления. Если коэффициент разбавления выше 10, разбавлять не менее чем в два шага. Извлечь 100 мл гомогенной аликвоты пробы.

Значение ЭТФ-АОГ тестовой пробы, используемой для анализа, должно находиться в оптимальном рабочем диапазоне прибора, обычно в интервале 10 μg/л - 300 μg/л. Концентрация хлора тестовой пробы не должна превышать 100 г/л, а содержание РОУ не более 1 000 мг/л.

А.8.2 Адсорбция стирол-дивинилбензоловой смолой

Довести 100 мл тестовой пробы (А.8.1) до pH < 2 концентрированной или разбавленной HNO_3 (6.3.1 или 6.3.2) и пропустить через колонку, наполненную кондиционированной смолой, применяя давление и скорость потока 3 мл/мин. Убедиться, что колонка не сухая.

Сполоснуть смолу 50 мл промывочным азотным раствором (6.8) при скорости потока 3 мл/мин.

Удалить раствор пробы и промывочный раствор.

Добавить 1 мл метанола (А.5.2) к колонке и после этого еще 4 мл метанола. Ополоснуть водой (6.1).

Собрать метаноловую/водную смесь в мерную колбу 100 мл и довести водой (6.1). Обработать полученную тестовую пробу согласно п. 9, далее действовать в соответствии с п. А.8.3 to А. 10.

Для кондиционирования пробы и в качестве предварительной обработки для дальнейшей адсорбции, повторить вымывание, используя 5 мл метанола (А.5.2) и 10 мл воды (6.1), удалить элюат.

Проветрить колонки, используемые впервые с метанолом (А.5.2).

А.8.3 Адсорбция активированным углем См. 9.3.

А.8.4 Сжигание и определение ионов галоиода См. 9.6.

А.8.5 Холостое определение См. 9.4.

А.8.6 Предварительная проверка и контрольные испытания См. 9.5.

А.8.7 Проверка полноты общей адсорбции См. 10.2.

А.9 Расчет См. 10.1.

Рассчитанные значения растворенных органически связанных галогенов после экстракции твердой фазы указаны ρ_{Cl}(ЭТФ-АОГ).

А.10 Точность

Таблицы А.1 и А.2 показывают результаты межлабораторного исследования проведенного DIN в 1999 г.

Таблица А.1 – Статистические данные определения содержания ЭТФ-АОГ при помощи процедуры использования колонок (9.3.4)

№ пробы	Матрица	I	n	0 %	X µg/л	c_r µg/л	CV_r %	s_R µg/л	CV_R %
1	Промышлен-	18	69	1,4	83,9	11,7	14,0	19,5	23,3
2	Промышлен-	14	55	6,8	321	33,8	10,6	64,1	20,0
3	Промышлен-	15	59	11,9	95,8	11,5	12,0	15,5	16,2
4	Сточные воды	16	61	9,0	108	8,4	7,8	40,7	37,6
5	Морская вода	16	62	13,9	72,8	11,6	15,9	16,5	22,7
6	Техническая	16	62	12,7	54,5	5,9	10,8	9,8	17,9
7	Холостая про-	12	66	10,8	5,2	1,0	19,3	3,9	74,2

Пробы

Проба 1: Промышленные сточные воды (химическая промышленность), без изменений

Проба 2: Промышленные сточные воды (химическая промышленность), с неизменным содержанием ЭТФ-АОГ и РОУ, разбавленные NaCl

Проба 3: Промышленные сточные воды, с неизменным содержанием AOX и DOC, разбавленные NaCl

Проба 4: Сточные воды, разбавленные и впоследствии разбавленные NaCl

Проба 5: Проба морской воды (Северное море), без изменений

Проба 6: Техническая HCl, как отходы в сточных водах химического производства

Обозначения символов

/ число участвующих лабораторий

n число действующих измеренных значений

o число всех превышений рабочего диапазона

X общее среднее значение ρ_{Cl}(ЭТФ-АОГ) (тестовой пробы или холостой пробы соответственно) без содержания превышений рабочего диапазона

s_r стандартное отклонение повторяемости (средняя величина межлабораторных результатов повторяемости)

CV_r коэффициент вариации повторяемости (средняя величина межлабораторных результатов повторяемости)

s_R стандартное отклонение воспроизводимости

CV_R коэффициент вариации воспроизводимости

Таблица А.2 — Статистические данные определения содержания ЭТФ-АОГ применяя совместную оценку результатов групповой процедуры и процедуры помешивания (9.3.2 и 9.3.3)

№ пробы	Матрица	I	n	0 %	X µg/л	c_r	CV_r %	s_R µg/л	CV_R %
1	Промышлен-	17	63	4,6	64,7	7,66	11,8	17,8	27,6
2	Промышлен-	15	57	1,7	286	18,1	6,3	44,8	15,7
3	Промышлен-	17	64	0	88,2	16,4	18,6	30,1	34,1
4	Сточные воды	16	62	6,1	104	15,1	14,5	32,9	31,7
5	Морская вода	14	53	8,6	62,8	9,8	14,5	12,4	19,7
6	Техническая	17	65	0	47,6	7,19	15,1	15,3	32,2
7	Холостая про-	10	63	11,3	7,13	1,08	15,2	4,95	69,5
Обозначения символов и происхождение проб описаны в таблице А.1									

А. 11 Отчет тестирования

Приложение В
(справочное)

Обработка активированного угля
Возможная обработка активированного угля описывается в данном приложении. При выборе данного метода обработки, действовать согласно следующему

а) Активированный уголь соответствующей адсорбционной способности и низкого содержания неорганического хлора, подходящего для определения содержания АОХ, доступен в продаже.

б) Активированный уголь может быть насыщен адсорбирующими соединениями (включая другие галогенсодержащие соединения) полученными из воздуха. После открытия упаковки, активированный уголь инертен в течение 5 дней. Для снижения холостой пробы активированного угля, извлекаются небольшие аликвоты 1,5 - 2,0 г (необходимое ежедневное количество) и хранятся в тающих ампулах. Содержимое ампул необходимо использовать в день открытия ампул. Остатки удалить.

в) Хранить хранящиеся остатки плотно закрытыми. При высоких значениях холостой пробы в одной группе, использовать другую группу после проверки холостой пробы.

Приложение С
(справочное)

Статистические технические характеристики

Таблица С.1 — Результаты процедуры встряхивания описанной в п. 9.3.2

№ пробы	Матрица	/	n	0 %	X µg/л	x_{true} µg/л	η %	s_r µg/л	CV_r %	s_R µg/l
1	Речная вода	56	204	,3	48,35	45	107	3,966 3	8,20	7,503 2
	Колосовидная Речная вода	56	193	13	64,55	45	143	6,940 8	10,8	20,689
	Синететический стандарт	56	214	3,6	90,49	100	90,5	4,585 7	5,7	11,741
	Колосовидный синететический стандарт	56	218	2,2	131,6	100	132	11,744	8,93	37,021
	Промышленные сточные воды	56	207	6,8	183,6	195	94,1	8,073 7	4,40	18,033
	Колосовидные промышленные сточные воды	56	217	2,3	175,6	195	90,1	11,681	6,65	35,859
	Колосовидные промышленные сточные воды	56	207	7,2	199,7	195	102	10,567	5,28	24,758
	Холостая проба	56	477	9,5	8,04			2,065 9	25,7	5,533 0

Продолжение Таблицы С.1

Пробы

1 Речная вода р.Рейн, ρ_{Cl}(АОХ): 45 µg/л, хлор: 81 мг/л, DOC: 6 мг/л

2 Колосовидная речная вода р.Рейн (см. пробу 1) разбавленная NaCl до содержания хлора 1,14 г/л

3 Синтетический раствор р-хлорфенола в водном растворе, теоретически ρ_{Cl}(АОГ): 100 µg/л

4 Синтетический раствор р-хлорфенола в водном растворе (см. пробу 4) разбавленный NaCl до

содержания хлора 975 мг/л

5 Разбавленная промышленная сточная вода, ρ_{Cl}(АОГ): 195 µg/л, хлор: 160 мг/л, DOC: 10 мг/л

6 Разбавленная промышленная сточная вода (см. пробу 5) разбавленная гидрогенфталатом

калия до содержания DOC 50 мг/л

7 Разбавленная промышленная сточная вода (см пробу 5) разбавленная NaCl до концентрации

1,04 г/л

8 Деионизированная вода, используемая участвующими лабораториями

Обозначение символов

/ число участвующих лабораторий

n число действующих измеренных значений; в случае холостых значений, были предоставлены

не менее четырех холостых значений

o процент всех превышений рабочего диапазона

X общее среднее значение ρ_{Cl}(АОГ)

x_{true} условно реальное значение ρ_{Cl}(АОГ)

η восстанавливаемость

s_r стандартное отклонение повторяемости

CV_r коэффициент вариации повторяемости

s_R стандартное отклонение воспроизводимости

CV_R коэффициент вариации воспроизводимости

Таблица С.2 – Результаты метода использования колонок, описанного в п. 9.3.4.

№ пробы	Матрица	/	n	0 %	X µg/л	x_{true} µg/л	η %	s_r µg/л	CV_r %	s_R µg/l	CV_R %
1	Речная вода	40	153	3,2	44,58	45,00	99,1	4,024 8	9,03	6,526 3	14,6
2	Колосовидная речная вода	40	139	12	57,18	45,00	127	4,695 6	8,22	11,836	20,7
3	Синететический стандарт	40	158	0	93,85	100,0	93,8	4,323 8	4,60	8,101 2	8,63
4	Колосовидный синтетический стандарт	39	153	0,7	113,4	100,0	113	8,445 8	7,47	17,254	15,2
5	Промышленные сточные воды	40	158	0	193,3	195,0	99,1	10,541	5,46	25,288	13,1
6	Колосовидныепромышленные сточные воды	40	149	2,0	193,7	195,0	99,3	12,235	6,31	28,870	14,9
7	Колосовидные промышленные сточные воды	39	142	7,8	199,8	195,0	103	10,579	5,29	25,527	12,8
8	Холостая проба	40	354	5,4	8,72			3,381 5	38,8	7,741 0	88,8
Обозначения символов и происхождение проб описаны в таблице С.1.											

Таблица С.3 — Общие результаты (общая оценка результатов метода использования колонок и процедуры взбалтывания)

№ пробы	Матрица	/	n	0 %	X µg/л	x_{true} µg/л	η %	s_r µg/л	CV_r %	s_R µg/l	CV_R %
1	Речная вода	96	358	5,3	46,77	45,00	104	4,009	8,57	7,360 5	15,7
2	Колосовидная речная вода	96	339	11	62,42	45,00	139	4 6,636	10,6	18,941	30,3
3	Синтетический стандарт	96	372	2,1	91,92	100,0	91,9	4,476	4,87	10,473	11,4
4	Колосовидный синтетический стандарт	95	335	11	117,3	100,0	117	4 8,762 3	7,49	18,765	16,0
5	Промышленные сточные воды	96	365	3,9	187,8	195,0	96,3	9,221	4,91	20,981	1,7
6	Колосовидные промышленные сточные воды	96	366	2,1	183,0 199,8	195,0	90,8	5 11,908	6,51	34,323	8,8
7	Колосовидные промышленные	95	349	7,4		195,0	102	10,572	5,29	25,038	2,5
8	Холостая про-	96	831	7,8	8,33			2,706	32,5	6,569 3	78,9
Обозначения символов и происхождение проб описаны в таблице С.1.											

Приложение
(справочное)

Библиография

[1] AWWA, Стандарт Американской Ассоциации по вопросам воды; B 604/74, стр. 672-681

[2] Г.А. Джанк. Использование макромолекулярной смолы при анализе воды на предмет содержания органических загрязнений. Д. Хроматогр., 99 (1974), стр. 745-762

[3] С. Штренгер, Д. Алберти и Х.Д. Сток. Определение группового параметра органических галогеносодержащих соединений в водных пробах с высоким содержанием соли при использовании XAD-4смолы. Акта Гидрохим. Гидробиол., 23 (1995), стр. 157-165

[4] У.Х. Глэйз, Г.Р. Пейтон, Р. Раули. Общее содержание органических галогенов как параметр качества воды: Адсорбция/микрокалометрический метод. Энвайрон. Сайнс Технолоджи, 11 (1977), стр. 685-690

[5] M. LUITJENS and W. STOCK. AOX in stark salzhaltigen Wässern. Korrespondenz Abwasser, 39 (1992), pp. 1356-1361

[6] M. HAHN and R. KÖNIG. AOX-Messungen in stark salzhaltigen Proben. LaborPraxis (1999), pp. 100-106

[7] ISO 8245:1999, Качество воды — Руководство по определению общего содержания органического углерода (ОУ) и растворенного органического углерода (РОУ)

[8] ИСО 1773:1997 Лабораторная стеклянная посуда — узкогорлые варочные колбы

[9] ИСО 3696:1987 Вода для аналитического лабораторного использования — спецификация и тестовые методы

УДК **МКС13.060.50**

Ключевые слова: фильтровальные пробы, адсорбция, тестовые мето-

gost.e-ecolog.ru