ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»
Г.М. Цветков
августа 2002 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛА, ВИНИЛХЛОРИДА, ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА, МЕТИЛЕНХЛОРИДА, ХЛОРОФОРМА, ЧЕТЫРЁХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА, 1,2-ДИХЛОРЭТАНА, БЕНЗОЛА, ТРИХЛОРЭТИЛЕНА, 1.1.2-ТРИХЛОРЭТАНА, ТОЛУОЛА, ОРТО-КСИЛОЛА, СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ, МЕТА- И ПАРА-КСИЛОЛОВ В СТОЧНЫХ, ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:3.171-2000

Методика допущена к применению в сфере государственного регулирования

Номер в реестре аттестованных методик Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2005.01754

МОСКВА 2002г.
(издание 2017 г.)

gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФГУ «ФЦАО»).
Протокол заседания НТС ФГУ «ФЦАО» от 15 августа 2005г.

Директор  Г.М. Цветков

Методика аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»). Свидетельство об аттестации **№ 17-05 от 01 марта 2005 года.**

Методика внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Регистрационный код методики в реестре Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений **ФР.1.31.2005.01754.**

Актуализированное издание 2017г. с изменениями №1, взамен издания 2005г.



1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для измерения содержания хлористого метила (ХМ), винилхлорида (ВХ), винилиденхлорида (ВДХ), метиленхлорида (МХ), хлороформа (ХЛФ), четыреххлористого углерода (ЧХУ), 1,2-дихлорэтана (ДХЭ), бензола (БЗ), трихлорэтилена (ТХЭен), 1,1,2-трихлорэтана (ТХЭан), толуола (ТЛ), суммарного содержания орто-, мета- и пара– ксилолов (КС) в химзагрязненных и хозбытовых сточных водах до и после биологической очистки, в природных поверхностных и подземных водах газохроматографическим методом.

Диапазон измерений по каждому компоненту (0,001 – 100) мг/дм^3.

2 ПРИНЦИП МЕТОДА И МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Сущность метода заключается в термодесорбции компонентов из анализируемого образца сточных или природных вод в замкнутом объеме, последующем газохроматографическом разделении компонентов паровой фазы на колонке, содержащей в качестве неподвижной жидкой фазы (НЖФ) трифторпропилсиликоновое масло ФС – 16. Детектирование хроматографических пиков осуществляется пламенно-ионизационным детектором (ПИД).*)

Для природных вод или при измерении концентрации ингредиентов в диапазоне (0,001 - 0,05) мг/дм^3 применяют детектор электронного захвата (ДЭЗ).

Расчет концентрации каждого из компонентов проводят методом абсолютной градуировки.

Примечание - Допускается, в зависимости от конкретного состава объектов анализа, использовать два хроматографа, один из которых обеспечивает разделение "легких" веществ (до 1,2 ДХЭ включительно) в варианте реализации газовой схемы с обратной продувкой, эксплуатацию заполненных тем же сорбентом (ФС-16 на хроматоне) колонок (форколонки и разделительной колонки) при низких температурах (30–35) °С и сброс "тяжелых" компонентов через линию обратной продувки. Второй хроматограф обеспечивает эффективное разделение "тяжелых" компонентов проб при более высоких температурах (100-110) °С на колонке, заполненной тем же сорбентом.

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с методикой анализа значение погрешности (и её составляющих) результатов анализа не превышает значений, приведенных в таблице 1, для соответствующих диапазонов измерений.

Таблица 1 – Метрологические характеристики

Наименование компонента	Диапазон измерений содержания компонента, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, %, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P=0,95, n=2
Винилиденхлорид	От 0,0010 до 0,010 вкл.	50	18	25	50
	Св. 0,010 до 0,10 вкл.	40	15	20	42
	Св. 0,10 до 10 вкл.	30	8	14	22
	Св. 10 до 100 вкл	20	7	10	19
Бензол	От 0,0010 до 0,010 вкл.	45	11	21	30
	Св. 0,010 до 0,10 вкл.	40	10	18	28
	Св. 0,10 до 20 вкл.	25	7	11	19
	Св. 20 до 100 вкл.	15	5	7	14
Винилхлорид	От 0,0010 до 0,010 вкл.	50	10	19	28
	Св. 0,010 до 20 вкл.	22	7	9	19
	Св. 20 до 100 вкл.	17	5	7	14
1,2-дихлорэтан	От 0,0010 до 0,10 вкл.	40	11	18	30
	Св. 0,10 до 50 вкл.	25	7	11	19
	Св. 50 до 100 вкл.	15	5	7	14
Ксилолы	От 0,0010 до 0,010 вкл.	50	18	25	50
	Св. 0,010 до 0,5 вкл.	35	13	15	36
	Св. 0,5 до 5 вкл.	30	10	13	28
	Св. 5 до 30 вкл.	25	10	11	28
	Св. 30 до 100 вкл.	15	6	7	17
Метил хлористый	От 0,0010 до 0,010 вкл.	50	17	25	47
	Св. 0,010 до 10 вкл.	30	9	14	25
	Св. 10 до 30 вкл.	25	8	12	22
	Св. 30 до 100 вкл.	15	6	7	17
Метиленхлорид	От 0,0010 до 0,010 вкл.	50	15	25	42
	Св. 0,010 до 0,10 вкл.	40	12	20	33
	Св. 0,10 до 2,0 вкл.	27	7	12	19
	Св. 2,0 до 100 вкл.	15	6	7	17
Толуол	От 0,0010 до 0,010 вкл	49	11	23	30
	Св.0,010 до 0,10 вкл.	40	9	20	25
	Св. 0,10 до 2,5 вкл.	27	7	12	19
	Св.2,5 до 100 вкл.	15	5	7	14
Трихлорэтилен	От 0,0010 до 0,05 вкл.	40	10	19	28
	Св. 0,05 до 20 вкл.	20	7	9	19
	Св.20 до 100 вкл.	15	5	7	14
1,1,2-Трихлорэтан	От 0,0010 до 0,05 вкл.	40	11	19	30
	Св. 0,05 до 25 вкл.	22	8	10	22
	Св. 25 до 100 вкл.	15	5	7	14
Углерод четырёххлористый	От 0,0010 до 0,010 вкл.	50	11	21	31
	Св. 0,010 до 1,0 вкл.	35	10	16	28
	Св. 1,0 до 10 вкл.	30	8	12	22
	Св. 10 до 100 вкл.	17	5	7	14
Хлороформ	От 0,0010 до 0,010вкл.	47	10	19	28
	Св. 0,010 до 1,0 вкл.	35	8	14	22
	Св. 1,0 до 100 вкл.	22	6	10	17

3 ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОМУ ОБОРУДОВАНИЮ, ПОСУДЕ, РЕАКТИВАМ И МАТЕРИАЛАМ

3.1 Средства измерений

3.1.1 Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и детектором электронного захвата по ГОСТ 26703-93 с хроматографической колонкой длиной 3 м, внутренним диаметром 3 мм или с капиллярной колонкой длиной (30-50) м.

3.1.2 Линейка измерительная металлическая, цена деления 1 мм по ГОСТ 427-75.

3.1.3 Секундомер (например, "Агат") по ТУ 25-1819.0021-90.

3.1.4 Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 210 г, по ГОСТ OIML R 76-1-2011.

3.1.5 Шприцы медицинские вместимостью 1, 2, 5 $см^3$ (например «Рекорд»).

3.1.6 Микрошприцы вместимостью 10 $мм^3$.

3.1.7 Термометр жидкостной стеклянный лабораторный ТЛ–4 по ГОСТ 28498-90.

3.1.8 Колбы мерные 1-25-2, 1-50-2, 1-100-2, 1-250-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770-74.

3.1.9 Пипетки с одной отметкой 1-2-5, 1-2-10, 1-2-25 по ГОСТ 29169-91.

3.1.10 Пипетки градуированные 1-2-2-1, 1-2-2-5 по ГОСТ 29227-91.

3.1.11 ГСО состава органических соединений:

3.1.11.1 ГСО 7141-95 состава бензола с молярной долей бензола от 99,30 до 99,99 % , абсолютная погрешность аттестованного значения ± 0,20 % при Р=0,95.

3.1.11.2 ГСО 7332-96 состава 1,2-дихлорэтана с молярной долей 1,2-дихлорэтана от 99,60 до 99,98 %, абсолютная погрешность аттестованного значения ±0,08 % при Р=0,95.

3.1.11.3 ГСО 7814-2000 состава толуола с массовой долей толуола от 99,70 до 100,00 %, абсолютная погрешность аттестованного значения ± 0,3 % при Р=0,95.

3.1.11.4 ГСО 7288-96 состава хлороформа с молярной долей хлороформа от 99,70 до 99,98 %, абсолютная погрешность аттестованного значения± 0,06 % при Р=0,95.

3.1.11.5 ГСО 7213-95 состава четыреххлористого углерода с молярной долей четыреххлористого углерода от 99,80 до 99,98 %, абсолютная погрешность аттестованного значения± 0,04 % при Р=0,95.

3.1.12 СОП и АО состава органических соединений:

3.1.12.1 СОП состава о-ксилола с массовой долей о-ксилола 99,5 %, абсолютная погрешность аттестованного значения ± 0,1 % при Р=0,95 (например, СОП 0020-02 СТХ).

3.1.12.2 СОП состава п-ксилола с массовой долей п-ксилола 99,7 %, абсолютная погрешность аттестованного значения ± 0,1 % при Р=0,95 (например, СОП 0022-03 СТХ).

3.1.12.3 СОП состава м-ксилола с массовой долей м-ксилола 99,7 %, абсолютная погрешность аттестованного значения ± 0,1 % при Р=0,95 (например, СОП 0015-03 СТХ).

3.1.12.4 СОП состава трихлорэтилена с массовой долей трихлорэтилена 99,9 %, абсолютная погрешность аттестованного значения ± 0,1 % при Р=0,95 (например, СОП 0038-03 СТХ).

3.1.12.5 СОП состава метиленхлорида с массовой долей метиленхлорида 99,9 %, абсолютная погрешность аттестованного значения ± 0,1 % при Р=0,95 (например, СОП 0017-03 СТХ).

3.1.12.6 АО 1,1,2-Трихлорэтан, с содержанием основного вещества не менее 99,0 % .

3.2 Вспомогательное оборудование и посуда

3.2.1 Вакуумный насос (например, ВН–5 или ВН–3) по ТУ 26-06-459-69.

3.2.2 Сушильный шкаф с терморегулятором и термометром (например, ШСС или СНОЛ) по ТУ 64-1-909-80, позволяющий поддерживать температуру нагрева (105±2) °С.

3.2.3 Струбцины для зажима пробок флаконов.

3.2.4. Баня водяная лабораторная.

3.2.5 Стеклянные флаконы произвольной конструкции с пробками, не адсорбирующими хлорорганические и ароматические соединения (либо с пробками, защищёнными тефлоновой лентой), вместимостью 10 $см^3$, 100 $см^3$.

3.2.6 Ёмкости стеклянные для отбора и хранения проб, вместимостью не менее 200 $см^3$.

3.3 Реактивы и материалы

3.3.1 Винилхлорид с содержанием основного вещества не менее 99,94 % по ТУ 6-01-14-90.

3.3.2 Винилиденхлорид с содержанием основного вещества не менее 99,94 % по ТУ 6-01-19-90.

3.3.3 Ацетон квалификации "х.ч." по ГОСТ 2603-79.

3.3.4 Хлороформ квалификации "ч.д.а" по ГОСТ 20015-88.

3.3.5 Воздух сжатый по ГОСТ 17433-80.

3.3.6 Водород (или система ГВЧ, САМ, “Водень” или аналогичные), очищенный для питания ДИП, чистота не менее 98 % по ГОСТ 3022-80.

3.3.7 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.3.8 Натрий хлористый по ГОСТ 4233-77.

3.3.9 Гелий или азот по ТУ 51-490-80.

3.3.10 Неподвижная жидкая фаза ФС–16.

3.3.11 Хроматон N-AW-DMCS, твердый носитель, фр. (0,16-0,20) мм, ("Лахема", Чехия).

3.3.12 Гексан по ТУ 2631-003-05807999-98.

3.3.13 Стекловата по ГОСТ 4640-93.

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений утвержденного типа (в т.ч. использовать взамен ГСО образцы «для хроматографии» с содержанием основного вещества не менее 99,0 %), вспомогательного оборудования, посуды, реактивов и материалов (в т.ч. импортных), метрологиче-

ские и технические характеристики которых не хуже указанных выше и обеспечивают нормируемую точность измерений.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

3 При работе с ДЭЗ допускается использование азота с содержанием кислорода не более $1 \cdot 10^{-4}$ об. %.

4 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

Условия окружающей среды, при которых обеспечивается установленная точность измерений, следующие:

атмосферное давление, кПа	(84 – 106);
(мм рт.ст.)	(730 – 780);
температура воздуха, °С	(20 ± 5);
относительная влажность воздуха не более	80%;
напряжение питания электросети, В	(220^{+22}_{-33});
частота переменного тока, Гц	(50±1).

Эффективность хроматографической системы должна обеспечивать значение критерия разделения пары МХ-ХФ не менее 0,8 (при соотношениях концентраций не менее 0,1 и не более 10).

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

5.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалистов, имеющих высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод в процессе тренировки.

5.2 Монтаж и техническое обслуживание хроматографа осуществляют специалисты, имеющие квалификацию не ниже слесаря КИП по обслуживанию хроматографического оборудования, либо лица, осуществляющие эксплуатацию хроматографа по данной методике.

6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

6.1 При выполнении анализов соблюдают требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

6.2 При работе с электроустановками необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

6.3 Помещения лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

6.4 Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004-15.

6.5 Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-08.

6.6 При выполнении измерений соблюдают правила ПБ 03-576-03 «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» и требования безопасности, изложенные в техническом описании хроматографа.

7 ОТБОР ПРОБ

7.1 Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ Р 31861-2012 "Вода. Общие требования к отбору проб".

7.2 Объём отбираемой пробы – не менее 200 $см^3$.

7.3. Все пробы отбирают в стеклянные ёмкости, заполняя их доверху, герметично укупоривают и доставляют к месту анализа.

Пробы не консервируют. Хранят в тёмном месте.

Срок хранения пробы составляет не более 6 часов при температуре (5-30) °С. Допускается увеличивать срок хранения до 48 часов при температуре (2–8) °С в защищённом от света месте

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Проверка на чистоту флаконов и шприцев

Шприцы для отбора проб, стеклянные флаконы с резиновыми пробками должны быть перед проведением анализа проверены на отсутствие определяемых примесей при рабочих параметрах хроматографа. Шприцы проверяют путем ввода из них в прибор 1 $см^3$ азота или гелия.

Флаконы, герметично укупоренные при помощи резиновых пробок, герметизированных полимерной пленкой, и струбцин, продувают азотом или гелием с помощью двух игл от медицинских шприцев в течение (2 – 3) минут. Затем флакон помещают в термостат (сушильный шкаф), нагретый до 100°С на 5 минут. Из флакона проверенным на чистоту шприцем отбирается 1 $см^3$ газа и вводится в хроматограф.

Шприцы и флаконы считаются готовыми к работе при отсутствии хроматографических сигналов измеряемых компонентов. В противном случае шприцы подвергают дополнительной отдувке инертным газом, флаконы и пробки - кипячению, сушке и т.д.

8.2 Подготовка колонок

8.2.1 Приготовление сорбента

В данной МВИ в качестве сорбента используют неподвижную фазу ФС-16 (трифторпропилсиликоновое масло), нанесённое на хроматон N-AW-ДМCS (0,16 – 0,2 мм) в количестве (15 ± 3) % от массы носителя.

Взвешивают (100± 5) $см^3$ носителя и помещают его в фарфоровую чашку.

Навеску ФС-16 (~15% от массы хроматона,) количественно растворяют при комнатной температуре в 300+10 $см^3$ хлорформа и заливают этим раствором носитель.

Удаляют растворитель, поместив фарфоровую чашку на водяную баню.

Досушивают сорбент при комнатной температуре в течение 12 часов, а затем при (35±5)°С в сушильном шкафу в течение 2 часов. Готовый сорбент должен быть однородным и сыпучим.

8.2.2 Заполнение и кондиционирование хроматографических колонок

Две пустые хроматографические колонки длиной 3 м промывают последовательно гексаном, хлороформом, ацетоном. Каждого растворителя берут по (150 – 200) $см^3$. Промытые колонки высушивают в течение 1 часа в токе инертного газа при температуре (100 - 150)°С. Заполняют колонки приготовленным сорбентом, используя при этом вакуумный насос и вибратор. Концы колонок закрывают стекловатой. Колонки устанавливают в хроматограф, и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют в течение (8 – 10) часов при температуре (130 ± 5)°С при скорости газа-носителя (40 - 50) $см^3$/мин.

8.3 Установление рабочего режима хроматографа

Хроматограф выводят на режим в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Условия проведения измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2- Условия проведения измерений

Режимные параметры	Одновременное определение «лёгких» и «тяжёлых» компонентов	Раздельное определение «лёгких» и «тяжёлых» компонентов (по примечанию 1 к п.2)
Температура		
Колонка I	(85 ± 5)°С	(32 ± 2)°С
Колонка II		(105 ± 5)°С
Испаритель	(200 ± 5)°С	(200 ± 5)°С
Детектор	(160 ± 5)°С	(160 ± 5)°С
Расход		
Газа-носителя	(30 ± 5) $см^3$/мин	(30 ± 5) $см^3$/мин
Водорода	(30 ± 5) $см^3$/мин	(30 ± 5) $см^3$/мин
Воздуха	(280 ± 30) $см^3$/мин	(280 ± 30) $см^3$/мин
Азота (при эксплуатации ДЭЗ)		
- газ-носитель	(30 ± 5) $см^3$/мин	(30 ± 5) $см^3$/мин
- газ-разбавитель	(125 ± 25) $см^3$/мин	(125 ± 25) $см^3$/мин
Скорость движения диаграммной ленты	(240 - 720) мм/час	(240 – 720) мм/час
Скорость движения диаграммной ленты (при использовании самопишущих вторичных приборов)	(240 - 720) мм/час	(240 - 720) мм/час

Примечание - Расходы газов, соответствующие работе хроматографа в режиме максимальной чувствительности, для каждого конкретного экземпляра прибора подбирают варьированием их величин в диапазонах режимных параметров.

8.4 Градуировка хроматографа

Для градуировки используют многокомпонентные смеси, содержащие МХ, ХЛФ, ЧХУ, ДХЭ, ТХЭен, ТХЭан, ТЛ, КС, БЗ от 0,001 мг/$дм^3$ до 100,0 мг/$дм^3$ каждого компонента. Градуировку выполняют, последовательно хроматографируя пробы, ото-

бранные из паровой фазы над водными растворами с различным содержанием анализируемых компонентов.

По результатам измерений рассчитывают градуировочные коэффициенты.

8.4.1 Приготовление раствора органических соединений

Раствор готовят из ГСО (СОП, АО) или чистых компонентов, аттестованных в установленном порядке, следующим образом.

В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ вносят навеску ксилола (любого из ксилолов) массой (2,0 ± 0,3) г. Массу КС ($m_{кс}$) определяют по разности масс пустой колбы и колбы с навеской. Результаты взвешивания записывают до четвёртого знака после запятой. В эту же колбу вносят последовательно такие же навески ТЛ, ТХЭена, ТХЭана, ДХЭ, ЧХУ, ХЛФ, БЗ, повторяя предыдущие операции и определяя соответствующие навески m_i. Доводят полученный раствор до метки метиленхлоридом, определяют навеску $m_{мх}$ и тщательно перемешивают полученный раствор. Рассчитывают содержание каждого компонента в полученном растворе, X_i, $мг/мм^3$

$$X_i = 0{,}04 \cdot m_i, \qquad (1)$$

где m_i – масса i-го компонента, мг.

Срок годности раствора 6 месяцев при температуре (2-8) °С в защищённом от света месте.

8.4.2 Приготовление рабочих градуировочных смесей

8.4.2.1 Для приготовления градуировочных смесей № 5-18 (таблица 3) в мерные колбы вместимостью 1 $дм^3$ наполовину заполненные дистиллированной водой последовательно вводят микрошприцем 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 100,0; 200,0; 500,0; 1000,0; 1200,0 $мм^3$ раствора органических соединений, приготовленного по п.8.4.1, тщательно перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

Рассчитывают для каждой j-ой смеси (№№5-18) содержание каждого i-го компонента, Cij, (мг/дм3) по формуле

$$C_{ij} = X_{ij,} \cdot V_j, \qquad (2),$$

где: X_i - содержание i-го компонента в исходной смеси органических соединений, $мг/мм^3$;

V_J - объем органической смеси, введенной при приготовлении водной j-ой градуировочной смеси, $мм^3$;

8.4.2.2 Используя соответствующую мерную посуду (пипетки и мерные колбы), разбавляют дистиллированной водой смесь № 5 в 2, 5, 10, 50 раз. При этом получают соответственно смеси №№ 4, 3, 2, 1.

Рассчитывают для каждой j-ой смеси (№№1-4) содержание каждого i-го компонента, Cij, (мг/дм3) по формуле

$$C_{ij} = C_{i5} \cdot K_j, \quad (3)$$

где: C_{i5} - содержание i-го компонента в смеси № 5, мг/дм^3;

K_J – коэффициент разбавления (для смесей 1-4).

$$K_j = 1/N_j, \quad (4)$$

где :N_j - кратность разбавления смеси №5 при приготовлении смесей №№ 1-4

Таблица 3 - Градуировочные растворы

№ град. смеси, J	Вводимый объём раствора органических соединений, V_J, мм^3	Разбавление смеси № 5	Ориентировочное содержание i-го компонента в j-ой градуировочной смеси, мг/дм^3
1	-	1:50	0.00032
2	-	1:10	0.0016
3	-	1:5	0.0032
4	-	1:2	0.008
5	0.2	-	0.016
6	0.5	-	0.04
7	1.0	-	0.08
8	1.5	-	0.12
9	2.0	-	0.16
10	5.0	-	0.4
11	10.0	-	0.8
12	25.0	-	2.0
13	50.0	-	4.0
14	100.0	-	8.0
15	200.0	-	16.0
16	500.0	-	40.0
17	1000.0	-	80.0
18	1200.0	-	100.0

8.4.3 Проведение градуировки хроматографа

8.4.3.1 Градуировка хроматографа в диапазоне (0,05 – 100) мг/дм^3 (ПИД)

8.4.3.1.1 Выводят хроматограф на режим.

8.4.3.1.2 Вносят в стеклянный флакон вместимостью (10 ± 0,2) см^3 пипеткой (5,0 ± 0,1) см^3 водной градуировочной смеси N 7. Флакон закрывают пробкой, зажимают в струбцину.

8.4.3.1.3 Устанавливают флакон с пробой в термостат (сушильный шкаф) при температуре (100 ± 3)°С на (5 ± 0,5) минут.

8.4.3.1.4 Извлекают флакон из термостата (сушильного шкафа) и отбирают медицинским шприцем 1 см^3 паровой фазы (отбор паровой фазы проводят строго из одной точки - середина флакона и 1 см над водной фазой).

8.4.3.1.5 Вводят отобранный образец паровой фазы в испаритель хроматографа.

8.4.3.1.6 Подбирая коэффициент деления усилителя, регистрируют высоты пиков компонентов (ориентировочные значения относительных времен удерживания представлены в приложении А).

8.4.3.1.7 Измеряют высоты пиков каждого компонента, h_i, мм , и приводят их к шкале максимальной чувствительности:

$$h =_i h_{i\,изм} \cdot M/M_{min}\,, \qquad (5)$$

где $h_{i\,изм}$ - измеренное значение высоты пика i-го компонента, мм;

M - коэффициент деления выходного сигнала, при котором регистрируют пик i- го компонента;

M_{min} - коэффициент деления выходного сигнала, при котором регистрируют пик i- го компонента, полученный при хроматографировании паровой фазы, отобранной над смесью с минимальным содержанием i-го компонента (смесь №7).

8.4.3.1.8 Повторяют операции по п.п. (8.4.3.1.2 –8.4.3.1.7).

8.4.3.1.9 Находят среднее значение приведённой высоты пика каждого из компонентов, полученное из двух определений, h_{ij}. Если относительное расхождение между приведёнными высотами пиков любого из компонентов превышает половину значения предела повторяемости, r, %, (табл. 1), измерения повторяют. Если после повторения операций по 8.4.3.1.2 –8.4.3.1.7 относительные расхождения между двумя параллельными определениями превышают 0,5r проводят проверку исправности хроматографа в соответствии с техническим описанием и правильности проведения измерений в соответствии с данной МВИ. В случае установления неисправности проводятся регламентные ремонтные работы, после чего повторяют операции по 8.4.3.1.1 –8.4.3.1.9.

8.4.3.1.10 Выполняют операции по 8.4.3.1.2 –8.4.3.1.9, последовательно используя градуировочные смеси №№ 8-18.

8.4.3.2 Градуировка хроматографа в диапазоне (0,001 - 0,05) мг/дм^3(ДЭЗ)

8.4.3.2.1 Выводят хроматограф на режим.

8.4.3.2.2 Вносят в стеклянный флакон вместимостью (105 ±2) см^3 100 см^3 водной градуировочной смеси N 1. Флакон закрывают пробкой, зажимают в струбцину.

8.4.3.2.3 Устанавливают флакон с пробой в термостат (сушильный шкаф) при температуре (80 ± 3)°С на (30 ± 3) минут.

8.4.3.2.4 Выполняют операции по п.п. 8.4.3.1.4-8.4.3.1.9, последовательно используя градуировочные смеси №№ 1-6.

8.4.4 Расчет градуировочных коэффициентов

Значения градуировочных коэффициентов, K_i, для каждого i-го компонента рассчитывают методом наименьших квадратов по формуле

$$K_i = \frac{\sum_{J=1}^{n} C_{ij} \cdot h_{ij}}{\sum_{J=1}^{n} h_{ij}^2}, \quad (6)$$

C_{ij} –содержание i-го компонента в j-ой смеси, мг/дм^3;

h_{ij} - среднее значение приведённой высоты пика i-го компонента, полученное при хроматографировании j-ой смеси, мм ;

n - число градуировочных смесей.

При необходимости, диапазон градуировки разбивают на поддиапазоны и для каждого из них устанавливают градуировочные коэффициенты.

Принимают градуировочный коэффициент хлористого метила, $K_{ХМ}$ равным 0,1 градуировочного коэффициента метиленхлорида, $K_{МХ}$, градуировочный коэффициент винилхлорида, $K_{ВХ}$ - равным 0,03 градуировочного коэффициента метиленхлорида, градуировочный коэффициент винилиденхлорида, $K_{ВДХ}$ - равным 0,13 градуировочного коэффициента метиленхлорида, а градуировочные коэффициенты ксилолов ($K_{о\text{-}Кс}$, $K_{м\text{-}Кс}$, $K_{п\text{-}Кс}$) принимают равными.

$$K_{ХМ} = 0{,}1 \cdot K_{МХ};$$
$$K_{ВХ} = 0{,}03 \cdot K_{МХ};$$
$$K_{ВДХ} = 0{,}13 \cdot K_{МХ};$$
$$K_{о\text{-}Кс} = K_{м\text{-}Кс} = K_{п\text{-}Кс}.$$

8.4.5 Контроль градуировочных коэффициентов

Контроль градуировочных коэффициентов осуществляют не реже одного раза в неделю, а также после замены колонок, и ремонта хроматографа. При этом хроматографируют три градуировочные смеси, соответствующие нижней, средней и верхней частям диапазона измерений и выполняют измерения в точном соответствии с данной МВИ.

Если относительные расхождения между измеренными значениями концентраций каждого из компонентов и концентрациями C_{ij}, рассчитанными по формуле (3), не превышают 0,5 δ (таблица 1), в дальнейшем для измерений используют прежние значения градуировочных коэффициентов, $\mathbf{K}_i$, в противном случае повторяют процедуру контроля. При повторном превышении проводят градуировку хроматографа (п.п.8.4.1.-8.4.3) и в дальнейшем пользуются новыми значениями градуировочных коэффициентов.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Выводят хроматограф на режим.

9.2 Проводят операции по п.8.4.3, используя вместо градуировочных смесей образцы анализируемых сточных или природных вод. Выполняют параллельные определения с двумя аликвотами пробы.

При выполнении измерений в диапазоне концентраций (0,001 - 0,05) мг/дм^3 в пробу перед установкой в термостат добавляют 5 г хлорида натрия.

9.3 Идентификацию компонентов проводят, используя относительные времена удерживания (приложение А), либо измеренные и рассчитанные для данного прибора и колонки.

Типовая хроматограмма приведена в приложении Б.

Допускается идентифицировать компоненты по абсолютным временам удерживания, хроматографируя непосредственно перед измерением, либо после измерения, одну из градуировочных смесей (с содержанием компонентов в смеси близким к содержанию компонентов в пробе), а также по временам удерживания, полученным при хроматографировании индивидуальных соединений (при этом амплитуды сигналов, полученных при хроматографировании индивидуальных соединений, должны отличаться от амплитуд сигналов компонентов пробы не более, чем в 5 раз).

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Рассчитывают содержание каждого компонента в образце, X_i, мг/дм^3, по формуле

$$X_i = K_i \cdot h_i, \qquad (7)$$

где K_i – значение градуировочного коэффициента i-го компонента, мг /(дм^3 •мм);

h_i -среднее значение приведённой высоты пика i-го компонента, мм;

Суммарное содержание ксилолов рассчитывают по сумме концентраций 0-ксилола и м-п-ксилолов. Возможно раздельное определение 0-ксилола и суммы м- и п-ксилолов.

10.2 За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r, \qquad (8)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных определений компонента, мг/дм^3;

r – значение предела повторяемости (таблица 1), %.

10.3 Если условие (8) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с данной методикой. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие

$$\frac{4 \cdot |X_{max} - X_{min}| \cdot 100}{(X_1 + X_2 + X_3 + X_4)} \le CR_{0,95}(n), \qquad (9)$$

где X_{max}, X_{min} – максимальное и минимальное значения из полученных четырех результатов параллельных определений компонента, мг/дм^3;

$CR_{0.95}(n)$ – значение критического диапазона для уровня вероятности P=0,95 и n результатов определений.

$$CR_{0.95} = f(n) \cdot \sigma_r,$$

Для n=4

$$CR_{0.95} = 3{,}6 \cdot \sigma_r, \qquad (10)$$

Если условие (9) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

10.5 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \text{ при P=0,95},$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов n определений i-го компонента, признанных приемлемыми, мг/дм^3;

$\pm\delta_i$ – границы относительной погрешности измерений i-го компонента, % (таблица 1).

10.6 Если полученный результат измерений i-го компонента ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, производят следующую запись: «менее 0,001 мг/дм^3 (более 100 мг/дм^3)».

11 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

б) при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий, при проведении процедур подтверждении компетентности аккредитованных лабораторий, при арбитражных измерениях).

Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости каждая лаборатория использует пробы, оставленные на хранение (резервные пробы).

Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$\frac{2 \cdot \left| X_{cp1} - X_{cp2} \right| \cdot 100}{(X_{cp1} + X_{cp2})} \le CD_{0,95}, \qquad (11)$$

где X_{cp1}, X_{cp2} - средние значения массовой концентрации компонента, полученные в первой и второй лабораториях, мг/дм^3 (млн$^{-1}$, %);

$CD_{0,95}$ - значение критической разности, рассчитывают по формуле

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - r^2 \cdot \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \quad (12)$$

где R - предел воспроизводимости, %, $R = 2{,}77 \cdot \sigma_R$,
где σ_R – показатель воспроизводимости, % (таблица 1);
r - предел повторяемости, % (таблица 1);
n - количество параллельных определений.

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата измерений, проводимых двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их среднее арифметическое значение. Если критическая разность превышена, то выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (5.3.3).

При разногласиях руководствуются ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (5.3.4).

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений», используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и показателя правильности по 6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

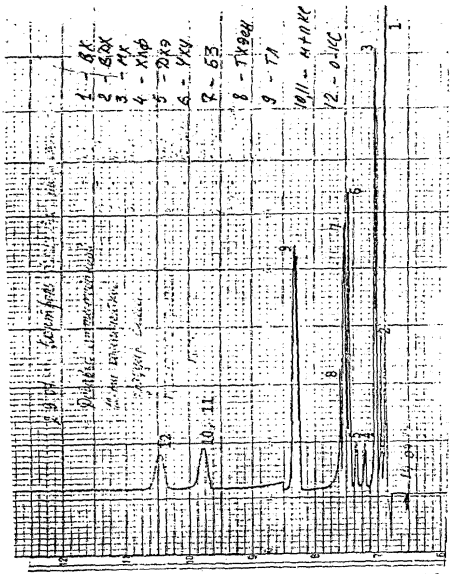
ОРИЕНТИРОВОЧНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ВРЕМЕН УДЕРЖИВАНИЯ

Наименование компонента: определяемого компонента по МВИ	Относительное время удерживания
Метил хлористый	0,3250
Винилхлорид	0,3770
Винилиденхлорид	0,4200
Метиленхлорид	0,646
Хлороформ	0,893
Бензол	0,913
Углерод четыреххлористый	1,000
1,2-дихлорэтан	1,209
Трихлорэтилен	1,252
Трихлорэтан	2,159
Толуол	2,325
м,п-Ксилолы	4,116
о-Ксилол	5,000

Примечание - Значения времен удерживания устанавливают и проверяют для каждого конкретного прибора, каждой хроматографической колонки.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

ТИПОВАЯ ХРОМАТОГРАММА ПАРОВОЙ ФАЗЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ



Колонка металлическая длиной 3 м, заполнена 15% ФС-16 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм).

1 – ВХ	5 – ДХЭ	9 - ТЛ
2 – ВДХ	6 – ЧХУ	10,11 - м + п-КС
3 – МХ	7 – БЗ	12 – о-КС
4 – ХЛФ	8 – ТХЭен	

ВНИИМС

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО–ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46 E-mail: gost.e-ecolog.ru Тел. (095) 437 9419
Факс: (095) 437 5666

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 17-05

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

Методика выполнения измерений массовой концентрации хлористого метила, винилхлорида, винилиденхлорида, метиленхлорида, хлороформа, четырёххлористого углерода, 1,2-дихлорэтана, бензола, трихлорэтилена, 1.1.2-трихлорэтана толуола, , орто-ксилола, суммарного содержания, мета- и пара- ксилолов в сточных, природных поверхностных и подземных водах газохроматографическим методом

Методика выполнения измерений массовой концентрации хлористого метила, винилхлорида, винилиденхлорида, метиленхлорида, хлороформа, четырёххлористого углерода, 1,2-дихлорэтана, бензола, трихлорэтилена, 1.1.2-трихлорэтана толуола, , орто-ксилола, суммарного содержания, мета- и пара- ксилолов в сточных, природных поверхностных и подземных водах газохроматографическим методом, разработанная НТФ "Хромос" и ОАО "Каустик", аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–96 и ГОСТ Р ИСО 5725–2002 (Части 1-6).

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований МВИ.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обороте настоящего свидетельства.

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и показателя правильности.

Дата выдачи *1 марта 2005 года*

Заместитель директора В. Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Наименование компонента	Диапазон измерений содержания компонента, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ,%, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P=0,95, n=2
Винилиденхлорид	От 0,0010 до 0,010 вкл.	50	18	25	50
	Св. 0,010 до 0,10 вкл.	40	15	20	42
	Св. 0,10 до 10 вкл.	30	8	14	22
	Св. 10 до 100 вкл	20	7	10	19
Бензол	От 0,0010 до 0,010 вкл.	45	11	21	30
	Св. 0,010 до 0,10 вкл.	40	10	18	28
	Св. 0,10 до 20 вкл.	25	7	11	19
	Св. 20 до 100 вкл.	15	5	7	14
Винилхлорид	От 0,0010 до 0,010 вкл.	50	10	19	28
	Св. 0,010 до 20 вкл.	22	7	9	19
	Св. 20 до 100 вкл.	17	5	7	14
1,2-дихлорэтан	От 0,0010 до 0,10 вкл.	40	11	18	30
	Св. 0,10 до 50 вкл.	25	7	11	19
	Св. 50 до 100 вкл.	15	5	7	14
Ксилолы	От 0,0010 до 0,010 вкл.	50	18	25	50
	Св. 0,010 до 0,5 вкл.	35	13	15	36
	Св. 0,5 до 5 вкл.	30	10	13	28
	Св. 5 до 30 вкл.	25	10	11	28
	Св. 30 до 100 вкл.	15	6	7	17
Метил хлористый	От 0,0010 до 0,010 вкл.	50	17	25	47
	Св. 0,010 до 10 вкл.	30	9	14	25
	Св. 10 до 30 вкл.	25	8	12	22
	Св. 30 до 100 вкл.	15	6	7	17
Метиленхлорид	От 0,0010 до 0,010 вкл.	50	15	25	42
	Св. 0,010 до 0,10 вкл.	40	12	20	33
	Св. 0,10 до 2,0 вкл.	27	7	12	19
	Св. 2,0 до 100 вкл.	15	6	7	17
Толуол	От 0,0010 до 0,010 вкл	49	11	23	30
	Св.0,010 до 0,10 вкл.	40	9	20	25
	Св. 0,10 до 2,5 вкл.	27	7	12	19
	Св.2,5 до 100 вкл.	15	5	7	14
Трихлорэтилен	От 0,0010 до 0,05 вкл.	40	10	19	28
	Св. 0,05 до 20 вкл.	20	7	9	19
	Св.20 до 100 вкл.	15	5	7	14
1,1,2-Трихлорэтан	От 0,0010 до 0,05 вкл.	40	11	19	30
	Св. 0,05 до 25 вкл.	22	8	10	22
	Св. 25 до 100 вкл.	15	5	7	14
Углерод четырёххлористый	От 0,0010 до 0,010 вкл.	50	11	21	31
	Св. 0,010 до 1,0 вкл.	35	10	16	28
	Св. 1,0 до 10 вкл.	30	8	12	22
	Св. 10 до 100 вкл.	17	5	7	14
Хлороформ	От 0,0010 до 0,010вкл.	47	10	19	28
	Св. 0,010 до 1,0 вкл.	35	8	14	22
	Св. 1,0 до 100 вкл.	22	6	10	17

Начальник сектора О. Л. Рутенберг

gost.e-ecolog.ru