МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ САНИТАРИИ И ГИГИЕНЫ

СОГЛАСОВАНО
Зам. директора БелГИМ
_____ В.И. Лопко
_____ 2000 г.

УТВЕРЖДАЮ
Главный Государственный
санитарный врач Республики
Беларусь
_____ В.П. Филонов
11 ноября 2000 г.

МЕТОДИКА
выполнения измерений концентраций галогенсодержащих алифатических углеводородов в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения методом газожидкостной хроматографии

МВИ.МН 1490-2001

Директор ГУ НИИ СиГ,
профессор
_____ С.М. Соколов
_____ 2001 г.

Минск-2001

gost.e-ecolog.ru

Учреждение-разработчик: Государственное учреждение научно-исследовательский институт санитарии и гигиены, отдел физико-химических исследований

Заведующий отделом: Марусич Н.И.
(017) 284-13-73

Авторы:
Зав. лабораторией аналитического и спектрального анализа, к.х.н. Кремко Л.М.

Младший научный сотрудник Шекутнева Т.В.

Рецензенты:
Зав. лабораторией исследования вод ГорЦГЭ Крицкая А.М.

Зав. лабораторией ФХМИ ГорЦГЭ Гапанович Н.К.

Зав. лабораторией хроматографических исследований НИИ СиГ, к.х.н. Новицкий В.Ф.

Старший научный сотрудник РНПЦ по ЭОК и БПП, к.х.н. Перцовский А.Л.

Отв. за выпуск:
Зав. лабораторией аналитического и спектрального анализа ГУ НИИ СиГ Кремко Л.М.

АННОТАЦИЯ

Методика выполнения измерений концентраций галогенсодержащих алифатических углеводородов в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения методом газожидкостной хроматографии основана на экстракционном концентрировании изучаемых галогенуглеводородов из воды толуолом и анализе полученного толуольного экстракта на приборе, оснащенном детектором по захвату электронов, при использовании для разделения смеси насадочной колонки, заполненной инертоном AW, пропитанным силиконовым эластомером SE-30.

Методика предназначена для учреждений санэпиднадзора Министерства здравоохранения Республики Беларусь, научно-исследовательских работ, связанных с определением галогенсодержащих алифатических углеводородов в воде.

Методика утверждена Министерством здравоохранения Республики Беларусь в качестве официального документа.

Настоящая МВИ устанавливает методику выполнения измерений концентраций дихлорметана, хлороформа, тетрахлорметана, бромдихлорметана, дибромхлорметана, тетрахлорэтилена, бромоформа и тетрахлорэтана в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения методом газожидкостной хроматографии в диапазоне концентраций, приведенных в таблице 2.

1. Характеристика вещества.

Физико-химические свойства изучаемых соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Физико-химические свойства веществ.

№ п/п	Изучаемый ингредиент	Эмпирическая формула	Молекулярная масса	$T_{кип.}$, ^0C	Плотность, г/см^3	Растворимость, г/дм^3		
						Вода	Этанол	Бензол
1.	Дихлорметан	CH_2Cl_2	84,93	40,1	1,326	20,0	∞	-
2.	Хлороформ	$CHCl_3$	119,38	61,2	1,488	10,0	∞	р.
3.	Тетрахлорметан	CCl_4	153,82	76,8	1,595	0,8	∞	∞
4.	Бромдихлорметан	$CHCl_2Br$	163,83	88,5	1,980	-	-	-
5.	Дибромхлорметан	$CHClBr_2$	208,28	118,5	2,450	-	-	-
6.	Тетрахлорэтилен	C_2Cl_4	165,82	121,2	1,619	н.р.	∞	∞
8.	Бромоформ	$CHBr_3$	252,75	149,5	2,885	3,19	∞	р.
9.	Тетрахлорэтан	$C_2H_2Cl_4$	167,86	146,2	1,597	2,88	х.р.	х.р.
Примечание: ∞ - смешивается в любых соотношениях; р. – растворимо; х.р. – хорошо растворимо; н.р. – нерастворимо; - - данные отсутствуют.								

Нормативы содержания изучаемых соединений в питьевой воде определены СанПиН 10-124 РБ 99 и приведены в таблице 2.

2. Нормы погрешности измерений.

Настоящая МВИ обеспечивает выполнение измерений концентраций изучаемых галогенуглеводородов с суммарными погрешностями в заданных диапазонах концентраций, приведеными в таблице 2.

Таблица 2.

№ п/п	Изучаемый ингредиент	ПДК в воде	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3 **	Суммарная погрешность измерения, %
1.	Дихлорметан	7,5	3,8 - 75,0	35
2.	Хлороформ	0,2	0,02 - 0,3	28
3.	Тетрахлорметан	0,006	0,002 - 0,02	31
4.	Бромдихлорметан	0,03	0,003 - 0,036	30
5.	Дибромхлорметан	0,03	0,006 - 0,045	31
6.	Тетрахлорэтилен	0,02*	0,005 – 0,1	37
7.	Бромоформ	0,1	0,03 – 0,25	27
8.	Тетрахлорэтан	0,2	0,05 – 1,0	33
Примечание: * - по СаНПиН 4630-88; ** - без разбавления образца.				

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы.

3.1. Средства измерений.

Хроматограф газовый «Газохром 1106 Э» нормального исполнения с записью результатов на электронном самопишущем потенциометре с детектором по захвату электронов с чувствительностью по γ-гексахлорциклогексану (линдану) не хуже 5 х 10^{-12} г/см^3	
Потенциометр КСП 4 с пределом измерений от –0,1 до +0,9 мкв, основной погрешностью записи, не превышающей ±1%	соответствует ТУ 25.05.1353-77
Весы аналитические типа АДВ-200 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г, погрешностью взвешивания ±0,0002 г,	ГОСТ 24104-88
Весы электронные «СКАУТ» Sc 2020 производства США с наибольшим пределом взвешивания 200 г, ценой деления 0,01 г, стандартным отклонением 0,01 г, погрешностью измерения ± 0,01 г	
Микрошприц МШ 1М с ценой деления 0,02 мкл	соответствует ТУ 2.833.105
Колбы мерные 2-25-2	ГОСТ 1770-74
2-50-2	ГОСТ 1770-74
Цилиндры мерные 3-1000-2	ГОСТ 1770-74
Пипетки 1-1-2-0,1	ГОСТ 20292-74
1-1-2-0,2	ГОСТ 20292-74
1-1-2-1	ГОСТ 29227-91
1-1-2-2	ГОСТ 29227-91
1-2-2-5	ГОСТ 29227-91
1-2-2-10	ГОСТ 29227-91
Пробирки П-2-20-14/23 ХС	ГОСТ 1770-74
Линейка измерительная с ценой деления 1 мм	ГОСТ 427-75

3.2. Вспомогательное оборудование.

Колонка хроматографическая стеклянная (300 х 0,3 см)	
Аппарат из термостойкого стекла для перегонки жидкостей, состоящий из:	
а) колба круглодонная с номинальной вместимостью 1000 см^3 К-1-1000-29/32 ТС	ГОСТ 25336-82
б) насадка Н1 29/32-14/23 ТС	ГОСТ 25336-82
г) холодильник ХПТ 1-200-14/23 ХС	ГОСТ 25336-82
д) термометр КШ 14/23 с пределом измерения 0-200^{0}С	ГОСТ 28498
в) алонж АИО 14/23-14/23-60 ТС	ГОСТ 25336-82
г) переход П1-1-29/32-14/23 ТС	ГОСТ 25336-82
е) колбы Кн –1-750-29/32 ТС, Кн –1-500-29/32 ТС	ГОСТ 25336-82
ж) электроплитка с закрытой спиралью	ГОСТ 14919-83

Шкаф сушильный электрический, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 до 200^{0}С (для сушки посуды)	ТУ 64-1.1411-76
Штатив лабораторный	ТУ 64-1.707-76
Пробки массивные ПМ1 КШ 14/23 или пробки пустотелые ПП 1 КШ 14/23	ГОСТ 19908-80
Часы песочные 3 минуты	ГОСТ 251138-84
Колба коническая Кн-2-1000-42 ТХС	ГОСТ 25336-82
Баня водяная	ТУ 64-1.2850-80
Насос водоструйный	ГОСТ 25336-82

3.3. Реактивы

Дихлорметан для ИК-спектроскопии, ≥ 99,5%	фирмы «Fluka»
Хлороформ для ИК-спектроскопии, ≥ 99,5%	фирмы «Fluka»
Тетрахлорметан для ИК-спектроскопии, ≥ 99,5%	фирмы «Fluka»
Бромдихлорметан чистый, ≥ 98,0%	фирмы «Fluka»
Дибромхлорметан чистый, ≥ 97,0%	фирмы «Fluka»
Тетрахлорэтилен для ИК-спектроскопии, ≥ 99,5%	фирмы «Fluka»
Бромоформ чистый, ≥ 99,0%	фирмы «Fluka»
Тетрахлорэтан чистый, ≥ 98,0%	фирмы «Fluka»
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 5962-67
Инертон AW (0,25-0,315 мм) с 10% SE-30	Lachema (Chemapol), Чехословакия
Толуол, чда (остаток после отгонки 2/3 объема)	ГОСТ 5789-78
Кислота серная, чда	ГОСТ 4204-77
Калий двухромовокислый, чда	ГОСТ 4220-75
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Азот газообразный, ос.ч. в баллоне с редуктором	ГОСТ 9293-74

Могут быть использованы реактивы-эквиваленты, средства измерений и вспомогательные устройства, по точности и квалификации не уступающие указанным в методике.

4. Метод измерений.

Метод основан на экстракции галогенсодержащих алифатических углеводородов из воды толуолом при объемном соотношении вода:толуол, равном 20:1, и хроматографическом анализе полученного концентрата на приборе, оснащенном детектором по захвату электронов, при использовании хроматографической колонки (300 х 0,3 см), заполненной инертоном AW (0,25-0,315 мм) с 10% SE-30.

При проведении градуировки прибора пик дихлорметана выходит на «хвосте» пика этанола, так как градуировочные растворы вводят в воду в виде этанольных растворов. Аналогичная ситуация может возникнуть при анализе образцов в случае содержания этанола в водопроводной воде;

Времена выхода и, следовательно, пики на хроматограмме 1,1-дихлорэтана и тетрахлорметана совпадают. Учитывая, что ПДК 1,1-дихлорметана отсутствует, а ПДК тетрахлорметана составляет 0,006 мг/дм^3, МВИ предусматривает определение этих соединений по тетрахлорметану;

Пик 1,2-дихлорэтана в интервале заданных концентраций от 0,002 до 0,2 мг/дм^3 (ОДУ 0,02 мг/дм^3) при использовании настоящей МВИ на хроматограмме не проявляется;

Пик дибромхлорметана выходит на «хвосте» пика толуола.

Других, мешающих определению изучаемых галогенуглеводородов, соединений не выявлено. Хроматограммы градуировочных растворов № 1 и № 5 прилагаются.

5.Требования безопасности.

При выполнении измерений концентраций галогенсодержащих алифатических углеводородов в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения методом газожидкостной хроматографии соблюдают требования безопасности, изложенные в Инструкции «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях». М. «Химия», 1979, а также Инструкции по эксплуатации газового хроматографа.

Оператор должен быть подробно ознакомлен со свойствами изучаемых соединений и толуола и действием их на организм.

При выполнении измерений с использованием газового хроматографа следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019.-79.

6. Требования к квалификации оператора.

К выполнению измерений могут быть допущены лица со специальным химическим образованием, имеющие опыт работы в химической лаборатории, на газовом хроматографе, изучившие настоящую методику.

7. Условия выполнения измерений.

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

7.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при

- температуре воздуха 20 ± 5^0 С
- атмосферном давлении 84,0-106,7 кПа (630-800 мм. рт. ст.)
- влажности воздуха не более 80% при температуре 25^0 С.

7.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

8. Подготовка к выполнению измерений.

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка посуды, измерительной и вспомогательной аппаратуры, реактивов, приготовление растворов, построение градуировочных графиков, подготовка проб к измерениям.

8.1. Подготовка лабораторной посуды.

Новую или используемую в лаборатории посуду моют в растворе любого моющего средства, промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой, сушат в сушильном шкафу при температуре не ниже 180^0С. Сильно загрязненную посуду, использованную для работы с галогенсодержащими растворителями, сначала ополаскивают водопроводной водой, затем моют хромовой смесью, промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой, сушат при выше указанных условиях.

8.2. Подготовка хроматографа к работе.

Подготовку прибора к работе, его включение и выведение на рабочий режим осуществляют в соответствии с Инструкцией по эксплуатации.

8.3. Подготовка хроматографической колонки.

Перед заполнением насадочную стеклянную колонку ополаскивают водопроводной водой, моют хромовой смесью, промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой, высушивают в сушильном шкафу при температуре 105-110^0С до полного высыхания.

Готовой насадкой (Инертон AW (0,25-0,315 мм) с 10% SE-30 Lachema (Chemapol), Чехословакия) под вакуумом заполняют колонку, устанавливают ее в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, продувают ее азотом с расходом 20-30 $см^3$/мин сначала при программировании температуры от 40 до 150^0С со скоростью 2^0С/мин, а затем в изотермическом режиме при 150^0С в течение 8 часов. Подготовленную таким образом колонку подсоединяют к детектору, задают условия хроматографирования и после уменьшения дрейфа нулевой линии до 5% шкалы регистратора приступают к работе.

8.4. Приготовление растворов.

8.4.1. Раствор хромовой смеси.

Для приготовления 1 $дм^3$ хромовой смеси в коническую колбу объемом 1 $дм^3$ цилиндром вносят 1 $дм^3$ концентрированной серной кислоты (d = 1,834-1,835), добавляют 92 г (около 5% от веса кислоты) калия двухромовокислого и осторожно нагревают на водяной бане (Т = 70-80^0С) до растворения реактива. Смесь имеет желто-коричневую окраску.

Смесь используют до приобретения ею зеленой окраски.

8.4.2. Подготовка толуола.

Учитывая, что продажный, а в большей степени хранящийся в лаборатории, толуол может быть загрязнен тетрахлорметаном, хлороформом и другими галогенсодержащими углеводородами, в настоящей МВИ используют для работы 1/3 часть, оставшуюся после отгонки 2/3 частей от взятого для перегонки объема.

Для получения 300 $см^3$ толуола, пригодного для работы по настоящей МВИ, в перегонную колбу собранного для перегонки жидкости аппарата цилиндром вносят 900 $см^3$ толуола, помещают центры кипения (битое стекло) и нагревают на электроплитке. В приемник (колба объемом 750 $см^3$) собирают примерно 600 $см^3$ отгона, плитку отключают от электросети, дают аппарату остыть до комнатной температуры, сливают остаток в колбу (500 $см^3$), проверяют на полноту очистки путем хроматографирования при заданных в настоящей МВИ условиях. Отсутствие на хроматограмме пиков, соответствующих определяемым галогенуглеводородам, или снижение высоты пиков до значений, составляющих 0,1-1,0 см, позволяющих учитывать их при проведении анализа контрольной пробы, свидетельствует о возможности использования подготоленного толуола для выполнения измерений по настоящей МВИ.

8.4.3. Приготовление основных стандартных растворов.

Для приготовления основных стандартных растворов в мерные колбы с пришлифованными пробками объемом 25 $см^3$ вносят примерно по 10 $см^3$ этилового спирта, колбы взвешивают на аналитических весах, прибавляют в них определенные объемы изучаемых веществ; колбы повторно взвешивают; по разности находят навески введенных соединений; объемы растворов в колбах доводят до меток этиловым спиртом, рассчитывают концентрации изучаемого соединений в полученных растворах.

В таблице 3 приведены примерные объемы, навески и концентрации получаемых основных стандартных растворов. При производстве данной МВИ необходимо использовать рекомендации по объемам исходных веществ для получения основных стандартных растворов, точно определяя их навески и точно рассчитывая получаемые концентрации.

Таблица 3.

Приготовление основных стандартных растворов.

№ п/п	Изучаемый ингредиент	Плотность, d_4^{20}, г/см^3	Рекомендуемый объем вещества, для приготовления раствора, см^3	Примерная навеска вещества, г	Примерная концентрация вещества в основном стандартном растворе, мг/см^3
1.	Дихлорметан	1,326	0,7	0,93	37,2
2.	Хлороформ	1,488	0,2	0,30	12,0
3.	Тетрахлорметан	1,595	0,1	0,16	6,4
4.	Бромдихлорметан	1,980	0,1	0,20	8,0
5.	Дибромхлорметан	2,450	0,1	0,25	10,0
6.	Тетрахлорэтилен	1,619	0,1	0,16	6,4
7.	Бромоформ	2,885	0,1	0,29	11,6
8.	Тетрахлорэтан	1,597	0,1	0,16	6,4
Примечание: растворы хранят в холодильнике не более 6 месяцев.					

8.4.4. Приготовление промежуточных стандартных растворов №1.

Из полученных основных растворов в мерных колбах объемом 25 см^3 путем разбавления этиловым спиртом готовят промежуточные стандартные растворы №1.

В таблице 4 приведены заданные концентрации промежуточных стандартных растворов №1 и способ их приготовления.

Таблица 4.

Приготовление промежуточных стандартных растворов №1.

№ п/п	Изучаемый ингредиент	Заданная концентрация вещества в растворе, мкг/см^3	Мерная колба, см^3	Основной стандартный раствор, используемый для разбавления		
				Примерная концентрация вещества в растворе, мг/см^3	Примерный объем раствора, используемый для разбавления, см^3	Пипетка для отбора указанного объема, см^3
1.	Дихлорметан	10,0*	25	37,2	6,7	10
2.	Хлороформ	100,0	25	12,0	0,21	1
3.	Тетрахлорметан	100,0	25	6,4	0,38	1
4.	Бромдихлорметан	100,0	25	8,0	0,32	1
5.	Дибромхлорметан	100,0	25	10,0	0,26	1
6.	Тетрахлорэтилен	100,0	25	6,4	0,39	1
7.	Бромоформ	100,0	25	11,6	0,22	1
8.	Тетрахлорэтан	100,0	25	6,4	0,39	1
Примечание: * - концентрация выражена в мг/см^3; растворы хранят в холодильнике не более 3 месяцев.						

8.4.5. Приготовление промежуточных стандартных растворов №2.

Из полученных промежуточных стандартных растворов №1 для некоторых соединений путем разбавления этиловым спиртом в мерных колбах объемом 25 $см^3$ готовят промежуточные стандартные растворы №2.

В таблице 5 приведены заданные концентрации промежуточных стандартных растворов №2 и способ их приготовления.

Таблица 5.

Приготовление промежуточных стандартных растворов №2.

№ п/п	Изучаемый ингредиент	Заданная концентрация вещества в растворе, $мкг/см^3$	Мерная колба, $см^3$	Промежуточный стандартный раствор №1, используемый для разбавления		
				Концентрациятрация вещества в растворе, $мкг/см^3$	Объем раствора, используемый для разбавления, $см^3$	Пипетка для отбора указанного объема, $см^3$
1.	Дихлорметан	-	-	10,0*	-	-
2.	Хлороформ	-	-	100,0	-	
3.	Тетрахлорметан	10,0	25	100,0	2,5	5
4.	Бромдихлорметан	10,0	25	100,0	2,5	5
5.	Дибромхлорметан	10,0	25	100,0	2,5	5
6.	Тетрахлорэтилен	10,0	25	100,0	2,5	5
7.	Бромоформ	-	-	100,0	-	-
8.	Тетрахлорэтан	-	-	100,0	-	-
Примечание: * - концентрация выражена в $мг/см^3$; растворы хранят в холодильнике не более 3 месяцев.						

8.4.6. Приготовление шкалы (серии) смешанных стандартных растворов в этаноле.

Путем смешивания в мерных колбах объемом 25 $см^3$ промежуточных стандартных растворов № 1 или № 2 готовят серию смешанных стандартных растворов определяемых соединений, состоящую из 5 растворов. В таблицах 6-10 приведены заданные концентрации определяемых соединений в смешанном стандартном растворе и объемы промежуточных стандартных растворов, необходимые для его приготовления.

Таблица 6.

Приготовление смешанного стандартного раствора №1.

№ п/п	Изучаемый ингредиент	Заданная концентрация вещества в растворе, мкг/см^3	Объем колбы, см^3	Раствор, использованный для приготовления смешанного стандартного раствора №1			
				№ промежуточного стандартного раствора	Концентрация вещества в растворе, мкг/см^3	Объем, используемый для разбавления, см^3	Пипетка см^3
1.	Дихлорметан	0,076*	25	1	10,0*	0,19	0,2
2.	Хлороформ	0,4	25	1	100,0	0,1	0,1
3.	Тетрахлорметан	0,04	25	2	10,0	0,1	0,2
4.	Бромдихлорметан	0,06	25	2	10,0	0,15	0,2
5.	Дибромхлорметан	0,12	25	2	10,0	0,3	1,0
6.	Тетрахлорэтилен	0,1	25	2	10,0	0,25	1,0
7.	Бромоформ	0,6	25	1	100,0	0,15	0,2
8.	Тетрахлорэтан	1,0	25	1	100,0	0,25	1,0
Примечание: * - концентрация выражена в мг/см^3; раствор хранят в холодильнике не более 1 недели.							

Таблица 7.

Приготовление смешанного стандартного раствора №2.

№ п/п	Изучаемый ингредиент	Заданная концентрация вещества в растворе, мкг/см^3	Объем колбы, см^3	Раствор, использованный для приготовления смешанного стандартного раствора №1			
				№ промежуточного стандартного раствора	Концентрация вещества в растворе, мкг/см^3	Объем, используемый для разбавления, см^3	Пипетка см^3
1.	Дихлорметан	0,16*	25	1	10,0*	0,40	1,0
2.	Хлороформ	1,0	25	1	100,0	0,25	1,0
3.	Тетрахлорметан	0,08	25	2	10,0	0,20	0,2
4.	Бромдихлорметан	0,12	25	2	10,0	0,30	1,0
5.	Дибромхлорметан	0,18	25	2	10,0	0,45	1,0
6.	Тетрахлорэтилен	0,2	25	2	10,0	0,50	1,0
7.	Бромоформ	1,0	25	1	100,0	0,25	1,0
8.	Тетрахлорэтан	2,0	25	1	100,0	0,50	1,0
Примечание: * - концентрация выражена в мг/см^3; раствор хранят в холодильнике не более 1 недели.							

Таблица 8.

Приготовление смешанного стандартного раствора №3.

№ п/п	Изучаемый ингредиент	Заданная концентрация вещества в растворе, мкг/см^3	Объем колбы, см^3	Раствор, использованный для приготовления смешанного стандартного раствора №1			
				№ промежуточного стандартного раствора	Концентрация вещества в растворе, мкг/см^3	Объем, используемый для разбавления, см^3	Пипетка см^3
1.	Дихлорметан	0,3*	25	1	10,0*	0,75	1,0
2.	Хлороформ	2,0	25	1	100,0	0,5	1,0
3.	Тетрахлорметан	0,12	25	2	10,0	0,3	1,0
4.	Бромдихлорметан	0,3	25	2	10,0	0,75	1,0
5.	Дибромхлорметан	0,3	25	2	10,0	0,75	1,0
6.	Тетрахлорэтилен	0,4	25	2	10,0	1,0	1,0
7.	Бромоформ	2,0	25	1	100,0	0,5	0,2
8.	Тетрахлорэтан	4,0	25	1	100,0	1,0	1,0
Примечание: * - концентрация выражена в мг/см^3; раствор хранят в холодильнике не более 1 недели.							

Таблица 9.

Приготовление смешанного стандартного раствора №4.

№ п/п	Изучаемый ингредиент	Заданная концентрация вещества в растворе, мкг/см^3	Объем колбы, см^3	Раствор, использованный для приготовления смешанного стандартного раствора №1			
				№ промежуточного стандартного раствора	Концентрация вещества в растворе, мкг/см^3	Объем, используемый для разбавления, см^3	Пипетка см^3
1.	Дихлорметан	0,6*	25	1	10,0*	1,5	2,0
2.	Хлороформ	4,0	25	1	100,0	1,0	1,0
3.	Тетрахлорметан	0,2	25	2	10,0	0,5	1,0
4.	Бромдихлорметан	0,6	25	2	10,0	1,5	2,0
5.	Дибромхлорметан	0,6	25	2	10,0	1,5	2,0
6.	Тетрахлорэтилен	1,0	25	2	10,0	2,5	5,0
7.	Бромоформ	3,0	25	1	100,0	0,75	1,0
8.	Тетрахлорэтан	10,0	25	1	100,0	2,5	5,0
Примечание: * - концентрация выражена в мг/см^3; раствор хранят в холодильнике не более 1 недели.							

Таблица 10.

Приготовление смешанного стандартного раствора №5.

№ п/п	Изучаемый ингредиент	Заданная концентрация вещества в растворе, мкг/см^3	Объем колбы, см^3	Раствор, использованный для приготовления смешанного стандартного раствора №1			
				№ промежуточного стандартного раствора	Концентрация вещества в растворе, мкг/см^3	Объем, используемый для разбавления, см^3	Пипетка см^3
1.	Дихлорметан	1,5*	25	1	10,0*	3,75	5,0
2.	Хлороформ	6,0	25	1	100,0	1,5	2,0
3.	Тетрахлорметан	0,4	25	2	10,0	1,0	1,0
4.	Бромдихлорметан	0,72	25	2	10,0	1,8	0,2
5.	Дибромхлорметан	0,9	25	2	10,0	2,25	5,0
6.	Тетрахлорэтилен	2,0	25	2	10,0	5,0	5,0
7.	Бромоформ	5,0	25	1	100,0	1,25	2,0
8.	Тетрахлорэтан	20,0	25	1	100,0	5,0	5,0
Примечание: * - концентрация выражена в мг/см^3; раствор хранят в холодильнике не более 1 недели.							

8.4.7. Приготовление серии градуировочных растворов.

Для приготовления серии градуировочных растворов в мерные пробирки объемом 20 см^3 вносят по 10-15 см^3 дистиллированной воды, пипеткой объемом 1 см^3 прибавляют по 1 см^3 полученных смешанных стандартных растворов, объем растворов доводят до 20 см^3 дистиллированной водой, растворы перемешивают и выдерживают при комнатной температуре в течение 0,5 часа. Затем к полученным растворам пипеткой объемом 1 см^3 прибавляют по 1 см^3 толуола и экстрагируют содержащиеся в водном растворе галогенуглеводороды при интенсивном встряхивании в течение 3 минут. Приготовленная шкала (серия) состоит из 5 растворов.

Одновременно готовят контрольный раствор, содержащий 20 см^3 дистиллированной воды, проэкстрагированной в одинаковых условиях с градуировочными растворами.

Аналогичным образом готовят еще 4 серии таких же растворов. Таким образом получают серию градуировочных растворов в 5-кратной повторности.

Концентрацию галогенуглеводородов выражают в мг/дм^3 воды.

В таблице 11 приведены концентрации определяемых галогенуглеводородов в градуировочных растворах и номера смешанных стандартных растворов, используемых для их приготовления.

Таблица 11.

Шкала (серия) градуировочных растворов.

№ п/п	Изучаемый ингредиент	Номер раствора в серии									
		1		2		3		4		5	
		Концентрация в воде, мг/дм^3	1 см^3 из смешанного стандартного раствора №	Концентрация в воде, мг/дм^3	1 см^3 из смешанного стандартного раствора №	Концентрация в воде, мг/дм^3	1 см^3 из смешанного стандартного раствора №	Концентрация в воде, мг/дм^3	1 см^3 из смешанного стандартного раствора №	Концентрация в воде, мг/дм^3	1 см^3 из смешанного стандартного раствора №
1.	Дихлорметан	3,8	1	8,0	2	15,0	3	30,0	4	75,0	5
2.	Хлороформ	0,02	1	0,05	2	0,1	3	0,2	4	0,3	5
3.	Тетрахлорметан	0,002	1	0,004	2	0,006	3	0,01	4	0,02	5
4.	Бромдихлорметан	0,003	1	0,006	2	0,015	3	0,03	4	0,036	5
5.	Дибромхлорметан	0,006	1	0,009	2	0,015	3	0,03	4	0,045	5
6.	Тетрахлорэтилен	0,005	1	0,01	2	0,02	3	0,05	4	0,1	5
7.	Бромоформ	0,03	1	0,05	2	0,1	3	0,15	4	0,25	5
8.	Тетрахлорэтан	0,05	1	0,1	2	0,2	3	0,5	4	1,0	5
Примечание: используют свежеприготовленные растворы.											

8.5. Градуировка прибора.

Градуировку прибора проводят по 5 сериям (шкалам) градуировочных растворов путем их хроматографического анализа. Учитывая, что высота пика толуола в течение рабочего дня уменьшается и, следовательно, уменьшается его влияние на определение дибромхлорметана, рекомендуется следующий порядок проведения хроматографирования: контрольный раствор, градуировочные растворы №5, №4, №3, №2, №1.

Хроматографический анализ проводят при следующих условиях:

Темпераура термостата колонки 50^0 С

Температура испарителя 100^0 С

Температура детектора 150^0 С

Скорость потока газа-носителя (азот ос.ч.) 12,5 –13,5 см^3/мин (колеблется в течение рабочего дня)

Скорость движения диаграммной ленты 200 мм/час

Объем вводимой пробы 1 мкл

Шкала электрометра 30

Времена удерживания:

дихлорметан 2 мин 24 сек - 2 мин 40 сек

хлороформ 4 мин - 4 мин 48 сек

тетрахлорметан 6 мин - 6 мин 45 сек

дихлорбромметан 7 мин - 8 мин 24 сек

дибромхлорметан 14 мин - 16 мин 30 сек

тетрахлорэтилен 17 мин 24 сек - 19 мин 39 сек

бромоформ 26 мин 24 сек - 29 мин 40 сек

тетрахлорэтан 31 мин 48 сек -35 мин 40 сек

Хроматографирование одного градуировочного раствора проводят дважды, измеряют высоты пиков каждого, входящего в состав градуировочного раствора соединения, находят среднее значение высоты пика из двух измеренных значений. Из среднего значения высоты пика градуировочного раствора вычитают среднее значение высоты пика соответствующего соединения, полученную при анализе контрольного раствора.

Таким образом после хроматографического анализа 5 серий градуировочных растворов получают 5 значений высоты пика (средние значения из 2-х) для каждой концентрации вещества. Полученные значения усредняют.

При построении градуировочных графиков по оси абсцисс откладывают концентрацию вещества в градуировочном растворе в мг/дм^3, по оси ординат – соответствующее среднее значение высоты пика, найденное из 5 результатов (5 серий градуировочных растворов). Градуировочные графики для дихлорметана, хлороформа, тетрахлорметана, бромдихлорметана, тетрахлорэтилена, бромоформа и тетрахлорэтана подчиняются зависимости $y = ax$ и имеют линейную зависимость высоты пика от концентрации веществ в заданных диапазонах. Градуировочный график для дибромхлорметана подчиняется зависимости $y = b + ax$ и имеет линейную зависимость высоты пика от концентрации дибромхлорметана в воде.

Контроль погрешности градуировочных графиков проводят согласно п. 11.1 настоящей МВИ.

8.6. Отбор проб.

Для проведения анализа отбирают не менее 100 см^3 воды. Отбор проб проводят согласно ГОСТ 24481-80.

8.7. Подготовка проб к анализу.

В мерную пробирку с пришлифованной пробкой объемом 20 см^3 вносят 20 см^3 отобранного согласно п. 8.6. образца водопроводной воды, пипеткой объемом 1 см^3 прибавляют по 1 см^3 толуола и экстрагируют содержащиеся в воде галогенуглеводороды при интенсивном встряхивании в течение 3 минут.

Одновременно готовят контрольный раствор, содержащий 20 см^3 дистиллированной воды, обработанной аналогично пробам, а также градуировочные растворы №2 и №4.

Все образцы готовят в 2-кратной повторности.

9. Выполнение измерений.

Полученные по п. 8.7. толуольные экстракты подготовленных образцов анализируют хроматографически при следующих условиях:

Температура термостата колонки	50^0 С
Температура испарителя	100^0 С
Температура детектора	150^0 С
Скорость потока газа-носителя (азот ос.ч.)	12,5 – 13,5 см^3/мин
Скорость движения диаграммной ленты	200 мм/час
Объем вводимой пробы	1 мкл
Шкала электрометра	30

Каждый раствор хроматографируют не менее 2 раз. Полученные на хроматограмме пики идентифицируют по временам выхода соответствующих соединений в градуировочных растворах.

10. Обработка результатов измерений.

Измеряют высоты пиков на хроматограмме. Из среднего значения высоты пика обнаруженного соединения вычитают среднее значение высоты пика, полученного при анализе контрольного раствора.

По разности $h_{пробы} - h_{контр.} = h$, пользуясь градуировочным графиком, находят концентрацию соединения в воде в мг/дм^3.

За окончательный результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$C = C_{ср} \pm \Delta$МВИ, где ΔМВИ - суммарная погрешность результатов измерения

Для перевода ΔМВИ в абсолютные единицы применяют формулу:

$$\Delta = \frac{\Delta(\%) \times C_{ср}}{100}$$

Количественные характеристики показателей качества результатов измерения концентраций изучаемых галогенуглеводородов в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения приведены в таблице12.

11. Контроль погрешности МВИ.

Внутренний оперативный контроль (ВОК) показателей качества результатов измерений концентраций галогенсодержащих алифатических углеводородов в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения методом газожидкостной хроматографии осуществляют с целью получения оперативной информации о качестве этих анализов и принятия при необходимости оперативных мер по его повышению.

ВОК осуществляют по критериям стабильности градуировочных графиков, показателям сходимости параллельных определений, воспроизводимости и точности результатов определения.

Нормативы оперативного контроля приведены в таблице 12.

Критерий стабильности построения градуировочных графиков, нормативы сходимости параллельных определений, воспроизводимости результатов и суммарные погрешности определения галогенуглеводородов по настоящей МВИ.

№ п/п	Изучаемый ингредиент	Критерий стабильности градуировочных графиков $2\delta^{0}(\Delta)_{гр.гр.}$, %	Норматив сходимости, $d_{сх}$, %	Норматив воспроизводимости, D, %	Относительная суммарная погрешность результата КХА, (норматив точности К), Δ, %
1.	Дихлорметан	13	32	28	35
2.	Хлороформ	11	25	24	28
3.	Тетрахлорметан	17	28	29	31
4.	Бромдихлорметан	10	27	32	30
5.	Дибромхлорметан	15	16	27	31
6.	Тетрахлорэтилен	13	27	42	37
7.	Бромоформ	15	24	21	27
8.	Тетрахлорэтан	14	28	37	33

11.1. Контроль стабильности градуировочных графиков осуществляют одновременно с выполнением измерений концентраций галогенуглеводородов в воде, а также при использовании новых партий реактивов и после выполнения ремонтных работ прибора, могущих оказать влияние на его чувствительность. Средством контроля являются градуировочные растворы № 2 и №4, приготовленные по п.8.4.7. МВИ. По п.9 методики их анализируют хроматографически. Полученные высоты пиков ($h_{изм.}$) для каждого соединения сравнивают с высотами пиков для данной концентрации, найденных по градуировочным графикам ($h_{граф.}$). Отношение разности между высотами пиков $h_{изм.}$ и $h_{граф.}$ к $h_{граф.}$ не должно превышать критерия стабильности градуировочного графика, т.е. 2-х значений случайной составляющей погрешности (показателей воспроизводимости) его построения (таблица 12).

$$\frac{|\ h_{изм.} - h_{граф.}\ | \times 100}{h_{граф.}} \leq 2\delta^{0}(\Delta)_{гр.гр.}$$

В случае превышения этих значений готовят новые градуировочные растворы. Операцию повторяют. При повторном отличии высот пиков более, чем на $2\delta^{0}(\Delta)$, от градуировочных величин, повторяют градуировку прибора.

11.2. ВОК сходимости результатов параллельных определений галогенуглеводородов в воде проводят путем сравнения расхождения между двумя полученными результатами, выраженного в процентах по отношению к среднему значению, с нормативом ВОК сходимости – d (табл.13).

$$(C_{max} - C_{min}) \times 100$$

$$d_k = \frac{C_{max} - C_{min}}{C_{ср}} \leq d, \text{ где}$$

d - норматив сходимости, %;
C_{max} - максимальный результат, найденный по градуировочному графику, мг/дм^3;
C_{min} - минимальный результат, найденный по градуировочному графику, мг/дм^3;
$C_{ср}$ - среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, мг/дм^3.

Если $d_k \leq d$, то сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, и по ним может быть вычислен результат содержания соответствующего галогенуглеводорода в анализируемой пробе.

При превышении норматива ВОК сходимости результатов параллельных определений эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их. Допустимые расхождения между параллельными определениями должны соблюдаться для каждого измерения.

11.3. ВОК воспроизводимости результатов определения галогенсодержащих алифатических углеводородов в воде централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения проводят путем сравнения расхождения между двумя результатами, полученными разными операторами через 1 – 3 дня с применением разных наборов мерной посуды для одной и той же рабочей пробы, выраженного в процентах по отношению к среднему результату с нормативом ВОК воспроизводимости D (таблица 13).

$$D_к = \frac{(C_1 - C_2) \times 100}{C_{ср}} \leq D, \text{ где}$$

D - норматив воспроизводимости результатов измерения, %;
D_k - найденое расхождение между двумя результатами измерения, %;
C_1 - результат первичного измерения концентрации галогенуглеводорода в образце, мг/дм^3;
C_2 - результат повторного измерения концентрации галогенуглеводорода в образце, мг/дм^3;
$C_{ср}$ - среднее значение результатов двух измерений концентрации углеводорода в образце, мг/дм^3.

C_1 и C_2 - результаты, полученные с контролем допустимых расхождений между параллельными определениями.

Если $D_k \leq D$, то воспроизводимость результатов определения галогенуглеводорода в воде признают удовлетворительной.

При превышении ВОК воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

11.4. ВОК точности (погрешности) осуществляют периодически с использованием метода добавок. Единичные контрольные измерения выполняют в одной серии с рабочими пробами воды централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. При соблюдении постоянства условий проведения КХА осуществляют 1 контрольную процедуру

на 20 образцов воды. Средством контроля является образец воды с добавкой и без добавки смешанного стандартного раствора галогенуглеводородов.

Анализ образцов проводят в двух повторностях с контролем допустимых расхождений между параллельными определениями.

Для осуществления контроля точности к образцу исследуемой воды объемом 20 $см^3$, помещенному в пробирку с пришлифованной пробкой, с помощью пипетки 1-1-2-1 прибавляют 1 $см^3$ смешанного стандартного раствора №3. Согласно п.8.6. МВИ проводят подготовку образца. Одновременно проводят подготовку образца без введения смешанного стандартного раствора, а затем согласно п. 9 – измерение содержания изучаемых углеводородов в полученных растворах. Концентрацию изучаемых галогенуглеводородов в образцах с добавкой и без добавки находят по градуировочным графикам. Таким образом получают значение концентрации соответствующего галогенпроизводного в образце без его введения C_1 и в образце с добавкой C_2. По разности между этими значениями находят добавленнную концентрацию $C_{добав}$:

$$C_{добав}, мг/дм^3 = C_2 - C_1$$

Точность контрольного измерения, а также точность результатов определения галогенсодержащих алифатических углеводородов признают удовлетворительной, если $K_к < K$ ($K = \Delta$, табл. 13).

$$K_к = \frac{| C_{добав} - C_{задан} | \times 100}{C_{задан}} \leq K, \text{ где}$$

$C_{добав}$ – найденная добавленная концентрация галогенуглеводорода, $мг/дм^3$;
$C_{задан.}$ – заданная концентрация галогенуглеводорода в образце, $мг/дм^3$;
K – норматив ВОК точности (табл. 13).

gost.e-ecolog.ru