МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.473–2012

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЛЕТУЧИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДАХ

Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара

Ростов-на-Дону
2012

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИК Л.В. Боева, канд. хим. наук, Н.С. Тамбиева, О.А. Михайленко, Ю.А. Андреев

3 СОГЛАСОВАН с ФГБУ «НПО «Тайфун» 14.09.2012
и УМЗА Росгидромета 23.10.2012

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 24.10.2012

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики измерений № 473.01.00175-2011 от 15.12.2011

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.473-2012 от 31.10.2012

7 ВЗАМЕН РД 52.24.473-95 Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации летучих ароматических углеводородов в водах газохроматографическим методом

Внесен в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора за номером ФР.1.31.2013.15873

©, Росгидромет, ФБГУ ГХИ, 2012

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 4
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 5
4.2 Реактивы и материалы 7
5 Метод измерений 8
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 9
7 Требования к квалификации операторов 9
8 Требования к условиям измерений 9
9 Подготовка к выполнению измерений 10
9.1 Отбор и хранение проб 10
9.2 Приготовление растворов и реактивов 11
9.3 Подготовка флаконов 11
9.4 Подготовка хроматографических колонок 12
9.5 Подготовка хроматографа 13
9.6 Подготовка устройства для ввода пробы в хроматограф 14
9.7 Приготовление градуировочных растворов 15
9.8 Приготовление градуировочных образцов 16
10 Порядок выполнения измерений 18
10.1 Выполнение холостого опыта 18
10.2 Выполнение измерений по вариантам 1 и 2 18
10.3 Выполнение измерений по варианту 3 19
10.4 Мешающие влияния и их устранение 20
11 Обработка результатов измерений 20
12 Оформление результатов измерений 21
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 22
13.1 Общие положения 22
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 22
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 23
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 24
Приложение А (обязательное) Методика приготовления аттестованной смеси АС-ЛАУ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации ЛАУ газохроматографическим методом 25
Приложение Б (справочное) Примеры хроматограмм градуировочных образцов 30

Введение

Наиболее важными представителями летучих ароматических углеводородов (ЛАУ) является бензол и его гомологи: толуол (метилбензол), этилбензол, ксилолы (диметилбензолы), кумол (изопропилбензол), пропилбензол, 1,2,4-триметилбензол (псевдокумол), а также соединения, содержащие кратные углерод-углеродные связи в боковой цепи, например, стирол (винилбензол).

ЛАУ обладают высокой летучестью, низкой растворимостью в воде, большой подвижностью и резким устойчивым запахом. Они широко распространены в окружающей среде – атмосфере, воде, почве. Предполагается, что в мировом масштабе около 100 тысяч тонн бензола, 50 тысяч тонн толуола и 15 тысяч высших ЛАУ поступает в атмосферу при испарении моторного топлива, его перегрузке, транспортировке и с выхлопными газами движущегося транспорта. Концентрация ЛАУ в выхлопных газах автомобилей может составлять: для бензола до 320, толуола до 490, м-ксилола до 300 и п-ксилола до 20 мг/м^3. В атмосфере ЛАУ мигрируют на значительные расстояния (на десятки и сотни километров) и поступают в воду и почву либо вследствие прямого контакта атмосфера-вода, либо с атмосферными осадками. При определении ЛАУ в озёрной воде было обнаружено заметное увеличение их концентраций в воскресные летние дни (влияние выхлопных газов автомобилей, моторного топлива лодок, катеров и т.д.), а в середине недели концентрации ЛАУ падали до фонового уровня.

Другим важным источником загрязнения водных объектов ЛАУ являются сточные воды химической, нефтеперерабатывающей промышленности, производства основного органического синтеза, лаков, красок и др.

Попадая в водные объекты, ЛАУ подвергаются физическому (испарение), а также химическому, фотохимическому и биохимическому воздействию. В силу своих физико-химических свойств они относительно легко переходят из воды в атмосферу, особенно при повышении температуры и волнении воды. Фотохимическое окисление ЛАУ происходит при участии свободных радикалов ($\cdot OH$ и $\cdot O_2$), образующихся под воздействием солнечного УФ-излучения. Конечными продуктами являются небольшие неорганические молекулы, например, CO_2, CO, H_2O.

Биохимическое окисление ЛАУ осуществляется благодаря наличию в водной среде и донных отложениях микроорганизмов. Способностью расщеплять ЛАУ с разрывом ароматического кольца обладают многие бактерии. Наиболее широко распространены и изучены бактерии, принадлежащие к роду Pseudomonas.

Биохимическое окисление ЛАУ может происходить по разным механизмам в зависимости от наличия или отсутствия заместителей в кольце. Разрыв ароматического кольца происходит под действием фермента диоксигеназы, в результате которого образуется пирокатехин. Дальнейшим продуктом окисления являются карбоновые кислоты, CO_2 и H_2O. На скорость биохимического окисления существенно влияет температура.

В незагрязненных природных водах ЛАУ содержатся в незначительных количествах (доли или единицы микрограммов в кубическом дециметре). Повышенные концентрации ЛАУ в водных объектах имеют место при поступлении их со сточными водами и атмосферными осадками, загрязненными этими соединениями, а также с подземными водами, контактирующими с нефтяными и газовыми месторождениями. В загрязненных водных объектах и очищенных сточных водах концентрация отдельных ЛАУ может достигать десятков микрограммов в кубическом дециметре, а в некоторых случаях и выше.

ЛАУ оказывают токсическое и раздражающее действие, придают воде и гидробионтам неприятный запах и вкус. Бензол и стирол обладают канцерогенными свойствами.

ЛАУ способны накапливаться в тканях, мышцах, печени гидробионтов. Предельно допустимая концентрация (ПДК) и класс опасности ЛАУ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения ПДК и класс опасности ЛАУ

Наименование ЛАУ	Значения ПДК, мг/дм^3, и класс опасности (в скобках) для водных объектов	
	рыбохозяйственного значения	хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
Бензол	0,5 (IV)	0,001[к] (I)
Толуол	0,5 (III)	0,024 (IV)
Этилбензол	0,001 (III)	0,002 (IV)
Ксилолы	0,05 (III)	0,05 (III)
Стирол	0,1 (III)	0,02[к] (I)
Кумол		0,1 (III)
Пропилбензол	-	0,2 (III)
1,2,4-Триметилбензол	0,5 (III)	-

[к] - канцерогены

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЛЕТУЧИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДАХ

Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара

Дата введения 2013-02-04

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации ЛАУ (бензола, толуола, этилбензола, о-, м-, п- ксилолов, стирола, кумола, пропилбензола, 1,2,4-триметил-бензола) газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара (далее – АРП) в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод в диапазонах, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазоны измерений массовой концентрации ЛАУ при использовании пламенно-ионизационного детектора (ПИД) и фотоионизационного детектора (ФИД)

Наименование ЛАУ	Диапазоны измерений массовых концентраций ЛАУ, мкг/дм^3		
	при использовании ПИД		при использовании ФИД
	АРП без концентрирования пробы (вариант 1)	АРП с предварительным концентрированием пробы (вариант 3)	АРП без концентрирования пробы (вариант 2)
Бензол	От 4 до 110 включ.	От 0,8 до 5 включ.	От 2 до 100 включ.
Толуол			
Этилбензол			
о-Ксилол			
м-Ксилол			
п-Ксилол			
Стирол	От 5 до 110 включ.		
Кумол	От 3 до 80 включ.	От 0,7 до 5 включ.	
Пропилбензол			
1,2,4-Триметилбензол			

1.2 Допускается выполнение измерений в пробах воды с массовой концентрацией ЛАУ, превышающей верхний предел указанных в таблице 2 диапазонов концентраций при уменьшении объема вводимой в испаритель хроматографа аликвоты равновесного пара, согласно 10.2.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением питьевых, природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

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

ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4, А.3 и А.4 (приложение А).

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 3, 4 и 5.

При выполнении измерений массовой концентрации ЛАУ, превышающей верхний предел указанных в таблице 2 концентраций, при уменьшении вводимой в хроматограф аликвоты равновесного пара погрешности измерений не превышают значений, рассчитанных по зависимостям, приведенным в таблицах 3, 4 и 5. В таблице 6 приведены пределы обнаружения ЛАУ в водах газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара.

Таблица 3 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих по варианту 1 (АРП / ПИД без концентрирования пробы) при принятой вероятности P=0,95

Наименование ЛАУ	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Бензол	От 4,0 до 110 включ.	0,3+0,059·X	0,2 + 0,074X	0,2+0,049·X	0,4+0,16·X
Толуол		0,1+0,084·X	0,088·X	0,2+0,053·X	0,2+0,18·X
Этилбензол		0,086·X	0,2+0,084·X	0,2+0,059·X	0,6+0,17·X
о-Ксилол		0,6+0,051·X	0,2+0,066·X	0,1+0,068·X	0,3+0,15·X
м-Ксилол		0,098·X	0,089·X	0,4+0,065·X	0,1+0,18·X
п-Ксилол		0,10·X	0,6+0,075·X	0,3+0,051·X	1,2+0,13·X
Стирол	От 5,0 до 110 включ.	0,3+0,070·X	0,9+0,054·X	0,9+0,054·X	1,8+0,12·X
Кумол	От 3,0 до 80 включ.	0,11·X	0,16·X	0,3+0,059·X	0,33·X
Пропилбензол		0,13·X	0,1+0,092·X	0,3+0,063·X	0,4+0,19·X
1,2,4-Триметилбензол		0,11·X	0,12·X	0,2+0,066·X	0,7+0,19·X

Таблица 4 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих по варианту 2 (АРП / ФИД без концентрирования пробы) при принятой вероятности P=0,95

Наименование ЛАУ	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Бензол	От 2,0 до 100 включ.	0,1+0,060·X	0,1+0,066·X	0,1+0,057·X	0,3+0,14·X
Толуол	От 2,0 до 50 включ. Св. 50 до 100 включ.	0,2+0,042·X 0,085·X	0,1+0,078·X	0,1+0,066·X	0,3+0,17·X
Этилбензол	От 2,0 до 100 включ.	0,2+0,066·X	0,1+0,075·X	0,1+0,064·X	0,3+0,16·X
Ксилолы		0,2+0,065·X	0,2+0,071·X	0,1+0,062·X	0,4+0,15·X
Стирол	От 3,0 до 100 включ.	0,1+0,083·X	0,6+0,044·X	0,6+0,048·X	1,4+0,096·X
Кумол	От 2,0 до 100 включ	0,2+0,071·X	0,2+0,069·X	0,2+0,061·X	0,5+0,15·X
Пропилбензол			0,1+0,079·X	0,1+0,071·X	0,2+0,17·X
1,2,4-Триметилбензол		0,5+0,048·X	0,1+0,075·X	0,1+0,068·X	0,3+0,16·X

Таблица 5 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих по варианту 3 (АРП / ПИД с концентрированием пробы) при принятой вероятности P=0,95

Наименование ЛАУ	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Бензол	От 0,8 до 2,5 включ. Св. 2,5 до 5 включ.	0,086·X	0,15·X 0,099·X	0,10·X 0,073·X	0,30·X 0,21·X
Толуол		0,094·X	0,29·X ,11·X	0,20·X 0,20·X	0,60·X 0,36·X
Этилбензол		0,13·X	0,17·X 0,13·X	0,12·X 0,26·X	0,37·X 0,42·X
о-, м-, п-ксилолы		0,10·X	0,15·X	0,11·X 0,24·X	0,32·X 0,43·X
Стирол		0,073·X 0,14·X	0,17·X	0,12·X 0,28·X	0,36·X 0,45·X
Кумол	От 0,7 до 2,0 включ. Св. 2,0 до 5 включ.	0,10·X	0,21·X 0,15·X	0,15·X 0,24·X	0,44·X
Пропилбензол		0,059·X 0,12·X	0,18·X 0,14·X	0,13·X 0,23·X	0,37·X
1,2,4-триметилбензол		0,064·X 0,14·X	0,23·X 0,14·X	0,16·X 0,26·X	0,48·X

Таблица 6 – Пределы обнаружения ЛАУ в водах газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара

Наименование ЛАУ	Пределы обнаружения ЛАУ, мкг/дм^3		
	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Бензол	2	1	0,5
Толуол			0,6
Этилбензол	3		
Ксилолы			0,5
Стирол	2	2	0,6
Кумол			0,4
Пропилбензол			
1,2,4-Триметилбензол			0,5

3.2 Значения показателя точности методики измерений используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Хроматограф газовый «Кристалл 2000М», «Кристалл 5000», «Кристаллюкс-4000М», «Цвет 800», «Цвет 500» или другие с пламенно-ионизационным и/или фотоионизационным детекторами.

4.1.2 Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета 0,001 г.

4.1.3 Государственный стандартный образец состава бензола с массовой долей основного вещества не менее 99,3 % ГСО 7141-95.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава толуола с массовой долей основного вещества не менее 99,7 % ГСО 7814-2000.

4.1.5 Стандартный образец состава этилбензола СОП 0034-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %.

4.1.6 Стандартный образец состава о-ксилола СОП 0020-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,6 %.

4.1.7 Стандартный образец состава м-ксилола СОП 0015-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,8 %.

4.1.8 Стандартный образец состава п-ксилола СОП 0022-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,8 %.

4.1.9 Стандартный образец состава кумола СОП 0014-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %.

4.1.10 Стандартный образец состава 1,2,4-триметилбензола СОП 0035-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

4.1.11 Секундомер механический СОПпр-2а-3-000 по ТУ 25.1894.003-90.

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

4.1.13 Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 вместимостью 10 $мм^3$ – 2 шт.

4.1.14 Микрошприцы компании «Hamilton» вместимостью: 25 $мм^3$ – 1 шт.

4.1.15 Шприцы медицинские со стеклянным поршнем по ТУ 64-1-378-90 вместимостью: 1 $см^3$ – 2 шт., 2 $см^3$ – 2 шт., или шприцы газовые любого типа, например, компании «Hamilton» вместимостью: 0,5 $см^3$ – 2 шт., 1 $см^3$ – 2 шт., 2 $см^3$ – 2 шт.

4.1.16 Пипетки градуированные 2-го класса точности, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ – 4 шт., 5 $см^3$ – 3 шт., 10 $см^3$ – 2 шт.

4.1.17 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 $см^3$ – 2 шт.

4.1.18 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ – 2 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

4.1.19 Стакан В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 $см^3$ – 2 шт.

4.1.20 Пробирки градуированные исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 с притертыми стеклянными пробками вместимостью 15 $см^3$ – 6 шт.

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

4.1.22 Колба коническая Кн исполнения 1, ТС по ГОСТ 25336-82 с притертой стеклянной пробкой вместимостью: 1 $дм^3$ – 1 шт., 2 $дм^3$ – 1 шт.

4.1.23 Воронка лабораторная, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 1 шт.

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

4.1.25 Чашка кристаллизационная цилиндрическая ЧКЦ (далее - кристаллизатор) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 2500 $см^3$ – 1 шт.

4.1.26 Колонка хроматографическая стеклянная с внутренним диаметром 2 или 3 мм и длиной 3 м, входящая в комплект хроматографа.

4.1.27 Кварцевая капиллярная колонка с привитой фазой 5 % фенилметилполисилоксана (SE-54, HP-5, DB-5, ZB-5, и др.) длиной 30 м, диаметром 0,53 мм, с толщиной плёнки неподвижной фазы от 3,0 до 5,0 мкм; кварцевая капиллярная колонка с фазой FFAP (DB-FFAP, HP-FFAP, BP21) или Carbowax 20 (DB-WAX, ZB-WAX) длиной 30 м, диаметром 0,32 мм, с толщиной пленки неподвижной фазы от 0,25 до 0,52 мкм.

4.1.28 Блок-дозатор равновесного пара (далее - ДРП) к хроматографу.

4.1.29 Флаконы для АРП (флаконы аптечные с навинчивающимися пробками) по ТУ 64-2-109-82 номинальной вместимостью 10 $см^3$ и 30 $см^3$ или флаконы импортные номинальной вместимостью 20 $см^3$, например, фирмы Agilent Technologies, кат. номер 5182-0837, крышки алюминиевые обжимные кат. номер 9301-0718, прокладки (септы) кат. номер 9301-0976, обжимное устройство кат. номер 5040-4669, разжимное устройство кат. номер 5040-4671.

4.1.30 Резиновые вкладыши для пенициллиновых флаконов.

4.1.31 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.32 Установки для отгонки ЛАУ, включающие круглодонные колбы типа К-1 вместимостью 500 $см^3$ с взаимозаменяемым конусом 29/32, изгибы И$\angle$75°2К с взаимозаменяемыми конусами кернов 29/32 и 14/23, ТС, холодильники спиральные ХСН-10 (с 10 витками спирали) длиной 200 мм и алонжи типа АИ с конусом муфты 14/23 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

4.1.33 Склянки с навинчивающимися крышками с полипропиленовыми вкладышами для отбора и транспортировки проб воды вместимостью 1000 $см^3$.

4.1.34 Посуда стеклянная для хранения растворов вместимостью 25 $см^3$, 50 $см^3$, 100 $см^3$.

4.1.35 Трубка стеклянная по ГОСТ 27460-87 с наружным диаметром 6 или 7 мм.

4.1.36 Термостатируемая баня (водяной термостат) любого типа, обеспечивающий температуру (50±1) °С.

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

4.1.38 Компрессор для питания воздухом детектора газового хроматографа любого типа.

4.1.39 Насос вакуумный любого типа.

4.1.40 Батометр любого типа вместимостью не менее 2 $дм^3$ или ведро эмалированное вместимостью не менее 10 $дм^3$.

4.1.41 Шкаф сушильный с рабочим диапазоном температур от 50 °С до 250 °С.

4.1.42 Колбонагреватели (например, LU150LOIP или ЛАБ-КН-500) по ТУ 4389-001-44-33-0709-2008 – 2 шт.

4.1.43 Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.

4.1.44 Холодильник бытовой.

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

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Бензол по ТУ 6-09-779-76, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Толуол особой чистоты ОС.Ч. 22-5 по ТУ 2632-065-44493179-01 с изм.1 (при отсутствии ГСО).

4.2.3 о-Ксилол по ТУ 6-09-915-76, х.ч.

4.2.4 м-Ксилол по ТУ 6-09-4556-77, х.ч.

4.2.5 п-Ксилол по ТУ 6-09-4609-78, х.ч.

4.2.6 Кумол по ТУ 6-09-4355-77, х.ч.

4.2.7 Стирол импортный кат. номер S4972, с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %, фирмы ALDRICH.

4.2.8 Пропилбензол импортный кат. номер P5,240-7, с массовой долей основного вещества не менее 99,8%, фирмы ALDRICH.

4.2.9 1,2,4 – Триметилбензол импортный кат. номер T7,360-1, с массовой долей основного вещества не менее 98 %, фирмы ALDRICH.

4.2.10 FFAP (сополимер полиэтиленгликоля с 2-нитротерефталевой кислотой) 10 % (15 %) на хромосорбе W-AW, фракция 0,200 – 0,250 мм или 15 % Carbowax 20 M на хроматоне N-AW-DMCS фракция 0,200 – 0,250 мм.

4.2.11 Изопропиловый спирт (2-пропанол) по ТУ 6-09-402-85, х.ч.

4.2.12 Ацетон особой чистоты ОС.Ч. 9-5 ОП-2 по ТУ 2633-039-44493179-00.

4.2.13 Натрий сернокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

4.2.14 Кальций хлористый обезвоженный (гранулы) по ТУ 6-09-4711-81, ч.

4.2.15 Азот нулевой марка «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный особой чистоты 1-й сорт по ГОСТ 9293-74.

4.2.16 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.17 Пленка из фторопласта-4 КО по ГОСТ 24222-80 толщиной от 0,01 до 0,02 мм и от 0,04 до 0,08 мм.

4.2.18 Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

4.2.19 Трубка электроизоляционная из фторопласта Ф-4Д по ГОСТ 22056-76 с внутренним диаметром от 5 до 6 мм.

4.2.20 Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром от 5 до 6 мм.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации ЛАУ газохроматографическим методом основано на АРП над пробой воды, нагретой в герметично закрытом флаконе до температуры (50±1) °С.

В зависимости от диапазона измеряемых концентраций и используемого в лаборатории оборудования в методике измерений предусмотрено три варианта:

- вариант 1 – прямой АРП с применением ПИД без концентрирования пробы;
- вариант 2 – прямой АРП с применением ФИД без концентрирования пробы;
- вариант 3 – АРП пробы, предварительно сконцентрированной путем отгонки, с применением ПИД.

Качественную идентификацию ЛАУ осуществляют по временам удерживания при сравнении хроматограмм пробы и градуировочного образца. Для идентификации ЛАУ в пробах особо сложного состава используют две колонки с фазами разной полярности, например, HP-5 и BP21. Полное разделение определяемых ЛАУ осуществляют на колонке BP21.

Расчет количественного содержания ЛАУ проводят по соотношениям высот или площадей хроматографических пиков на хроматограммах градуировочного образца и пробы воды.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации ЛАУ в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 1, 3 и 4-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Оператор, выполняющий измерения на хроматографе, должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием, сжатыми и горючими газами.

6.5 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим профессиональным образованием, либо средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее трех лет, владеющих газохроматографическим методом анализа и освоивших методику измерений.

8 Требования к условиям измерений

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

- температура окружающего воздуха (20±5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

8.2 В помещении лаборатории, где проводят отгонку ЛАУ, не допускается одновременная работа с летучими органическими веществами, в том числе приготовление градуировочных растворов.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации ЛАУ производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ Р 51592, ГОСТ Р 51593. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

При отборе проб воды для определения ЛАУ в связи с возможными потерями за счет улетучивания промежуток времени между отбором пробы из водного объекта и перенесением пробы во флаконы или в специальные емкости должен быть минимальным. Рекомендуется аликвоты пробы для определения ЛАУ отбирать сразу же после отбора аликвот для определения кислорода. При отборе регистрируют исходную температуру пробы воды.

9.1.2 Для определения ЛАУ по вариантам 1, 2 пробы отбирают в заранее подготовленные флаконы (см 9.3). С помощью мерного цилиндра вместимостью 50 $см^3$ в четыре флакона полной вместимостью (43±1) $см^3$ наливают по (35±1) $см^3$ (соответственно вместимости флаконов) пробы воды. После приливания воды каждый флакон немедленно герметично закрывают и перемешивают его содержимое. При использовании импортных флаконов полной вместимостью 21 $см^3$, предназначенных для ручного ввода проб, объем воды составляет 15 $см^3$ и отбирают его цилиндром вместимостью 25 $см^3$. Если флаконы предназначены для использования в комплекте ДРП, объем отбираемой воды определяется руководством по его эксплуатации.

Транспортируют и хранят флаконы в горизонтальном положении. Срок хранения при температуре от 4 °С до 6 °С составляет 7 суток, при комнатной температуре – не более суток.

9.1.3 При определении ЛАУ по варианту 3 пробу отбирают в склянки вместимостью 1000 $см^3$ с навинчивающимися крышками с полипропиленовыми вкладышами, обернутыми фторопластовой пленкой толщиной 0,01-0,02 мм. Пробу воды, отобранную батометром, помещают в склянки через тефлоновую или силиконовую трубку, надетую на выпускной отросток батометра и опущенную до дна склянки. После заполнения склянки трубку поднимают, не прекращая ток воды так, чтобы склянка была заполнена доверху. Склянку герметично закрывают и хранят при температуре от 0 °С до 10 °С не более суток. При отсутствии батометра допустимо отбирать аликвоту пробы для измерений по варианту 3 непосредственно из водного объекта, если такая возможность имеется (мостки, лодка и др.). Для этого транспортную склянку опускают на 20 $см^3$ ниже уровня воды, слегка наклонив против течения, и заполняют её до верха, не оставляя воздушного пространства.

9.1.4 При отсутствии батометра возможен отбор проб эмалированным ведром. При этом аликвоты пробы для измерений по любому варианту следует отбирать посредством сифона - трубки из силиконовой резины со вставленным в неё отрезком стеклянной трубки длиной около 20 см. Трубку из силиконовой резины опускают в ведро примерно на 2/3 высоты. Конец стеклянного отрезка сифона, через который отбирают воду, должен быть ниже уровня дна ведра на 15-20 см. Первые порции воды (от 150 до 200 $см^3$) перед отбором пробы отбрасывают.

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Вода, не содержащая ЛАУ. Дистиллированную воду кипятят в течение 30 мин в конической колбе вместимостью 1000 $см^3$, охлаждают в кристаллизаторе с водой, имеющей температуру не выше 10 °С. После охлаждения воды до комнатной температуры колбу закрывают притертой стеклянной пробкой. Хранят не более 3 дней.

9.2.2 Сульфат натрия, безводный. Высушивают сульфат натрия в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение 4 ч. Хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 недель, после чего повторно высушивают.

9.3 Подготовка флаконов

9.3.1 В качестве флаконов для АРП с ручным вводом проб используют стеклянные (аптечные) флаконы номинальной вместимостью 30 $см^3$ (полной вместимостью (43±1) $см^3$) для измерений по вариантам 1, 2 и номинальной вместимостью 10 $см^3$ (полной вместимостью (13±1) $см^3$) для измерений по варианту 3 (см. 4.1.29). Флаконы должны быть снабжены навинчивающимися пластмассовыми крышками.

Для отбора аликвоты равновесного пара в крышке флакона просверливают отверстие диаметром 1,5–2,0 мм для ввода иглы шприца. Герметизацию аптечных флаконов осуществляют с помощью резинового вкладыша от пенициллиновых флаконов, у которого срезают выступающую часть. Уплотнение осуществляют гладкой стороной вкладыша.

Резину от контакта с пробой защищают прокладкой, вырезанной из фторопластовой пленки толщиной 0,04-0,08 мм. Фторопластовая прокладка заменяется после каждого определения.

Флаконы подбирают таким образом, чтобы их вместимость отличалась не более, чем на ±0,5 $см^3$. Для этого флакон полностью заполняют водой при комнатной температуре (если вода образует выпуклый мениск, излишек снимают стеклянной палочкой), полностью

переносят воду из флакона в мерный цилиндр вместимостью 50 $см^3$ и измеряют ее объем, равный полной вместимости флакона.

9.3.2 При использовании ДРП объем воды во флаконе рассчитывают в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.3.3 При отсутствии флаконов с полной вместимостью (43±1) $см^3$ и отсутствии ДРП допускается использовать для ручного отбора равновесного пара импортные флаконы номинальной вместимостью 20 $см^3$ (полной вместимостью 21 $см^3$).

9.3.4 Флаконы тщательно промывают горячей водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при температуре 120 °С не менее 2 ч.

9.3.5 Перед использованием в высушенные флаконы помещают сульфат натрия через воронку с помощью градуированной пробирки вместимостью 10 $см^3$. Во флаконы полной вместимостью (43±1) $см^3$ вносят 11 г сульфата натрия, что соответствует объему 7,2 $см^3$; во флаконы полной вместимостью 21 $см^3$ - 4 г (2,2 $см^3$), во флаконы полной вместимостью (13±1) $см^3$ – 2 г (1,2 $см^3$). При использовании ДРП масса добавляемого сульфата натрия составляет 3 г (1,8 $см^3$).

9.4 Подготовка хроматографических колонок

9.4.1 Кварцевые капиллярные колонки кондиционируют в соответствии с рекомендациями производителя в прилагаемом паспорте не подсоединяя к детектору. Во время кондиционирования необходимо 3-4 раза ввести в колонку 0,6 $см^3$ (при использовании колонок с толщиной пленки от 3 до 5 мкм) или 0,3 $см^3$ (при использовании колонок с толщиной пленки от 0,25 до 0,52 мкм) равновесного с дистиллированной водой пара.

9.4.2 Стеклянную хроматографическую колонку, заполненную 10 % (15 %) FFAP на хромосорбе W-AW или 15 % Carbowax 20 M на хроматоне N-AW-DMCS (далее – набивная колонка) закрывают тампоном из стеклоткани и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Устанавливают расход газа-носителя от 40 до 50 $см^3$/мин и выдерживают при температуре от 50 °С до 60 °С в течение 20 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2 град/мин до 180 °С и выдерживают при этой температуре 8 ч. Во время кондиционирования необходимо ввести в колонку три раза по 2 $см^3$ равновесного с дистиллированной водой пара. Для этого во флаконы для АРП наливают дистиллированную воду, (объем паровой фазы во флаконе не менее 5 $см^3$), герметизируют их, помещают в термостат с температурой (50±1) °С, выдерживают 15 мин, производят отбор пара и ввод в колонку.

9.4.3 Если стеклянная колонка не заполнена, ее промывают ацетоном, сушат при температуре от 110 °С до 120 °С в сушильном шкафу и

заполняют колонку 10 % (15 %) FFAP на хромосорбе W-AW или 15 % Carbowax M на хроматоне N-AW-DMCS. Для заполнения хроматографической колонки один её конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном стекловолокна и подсоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым наконечником при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно без разрывов.

9.5 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования колонки её подсоединяют к детектору, устанавливают требуемый расход газа-носителя (азота) через колонку и проверяют герметичность соединений. Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. При использовании набивной колонки после выхода прибора на рабочий режим вводят в хроматограф несколько раз 2 $см^3$ равновесного пара градуировочного образца № 2 (см. 9.8.1).

Условия хроматографирования, обеспечивающие наилучшее разделение пиков следует устанавливать свои для каждого конкретного хроматографа и колонки, исходя из приведённых ниже рекомендаций.

Для набивной колонки с ПИД:

- температура испарителя.....от 150 °С до 160 °С;
- температура колонки.....от 80 °С до 100 °С;
- температура детектора.....180 °С;
- расход азота через колонку.....от 28 до 30 $см^3$/мин;
- расход водорода.....от 28 до 30 $см^3$/мин;
- расход воздуха..... от 280 до 300 $см^3$/мин;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца) .....от 240 до 600 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

Для капиллярной колонки с ПИД:

- температура испарителя.....200 °С;
- температура детектора.....250 °С;
- расход газа-носителя через колонку.....от 2 до 3 $см^3$/мин;
- расход водорода.....от 28 до 30 $см^3$/мин;
- расход воздуха.....от 280 до 300 $см^3$/мин;
- деление потока при толщине пленки неподвижной фазы от 3 до 5 мкм от 1:1 до 1:3; при толщине пленки неподвижной фазы от 0,2 до 0,52 мкм от 1:2 до 1:4;

- скорость диаграммной ленты
(при использовании самописца) .....от 240 до 600 мм/ч;

- режим программирования температуры термостата колонок при толщине пленки неподвижной фазы от 3 до 5 мкм: изотерма при 90 °С в течение 20 мин, затем повышение температуры со скоростью 20 °С/мин; изотерма при 140 °С в течение 4 мин;

- режим программирования температуры термостата колонок при толщине пленки неподвижной фазы от 0,25 до 0,52 мкм: изотерма от 40 °С до 50 °С в течение 6 мин, затем повышение температуры со скоростью 4 °С/мин до 80 °С и далее со скоростью 20 °С/мин до 120 °С;

- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

Для капиллярной колонки с ФИД:

- температура испарителя..... 180 °С;
- температура детектора..... ..200 °С;
- расход газа-носителя через колонку (водород или азот) ..2 $см^3$/мин;
- деление потока при толщине пленки неподвижной фазы от 3 до 5 мкм от 1:1 до 1:3; при толщине пленки неподвижной фазы от 0,25 до 0,52 мкм от 1:2 до 1:4;
- режим программирования температуры термостата колонок при толщине пленки неподвижной фазы от 3 до 5 мкм: изотерма при 90 °С в течение 20 мин, затем повышение температуры со скоростью 20 °С/мин; изотерма при 140 °С в течение 4 мин;
- режим программирования температуры термостата колонок при толщине пленки неподвижной фазы от 0,25 до 0,52 мкм: изотерма от 40 °С до 50 °С в течение 6 мин, затем повышение температуры со скоростью 4,0 °С/мин до 80 °С и далее со скоростью 20 °С/мин до 120 °С;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций;
- расход азота на поддув детектора – в соответствии с рекомендациями изготовителя хроматографа.

9.6 Подготовка устройства для ввода пробы в хроматограф

Отбор и ввод в хроматограф равновесного пара осуществляют с помощью ДРП при наличии его в комплекте хроматографа. Подготовку ДРП осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации. При отсутствии ДРП аликвоту равновесного пара отбирают и вводят в хроматограф вручную шприцем.

Шприц непосредственно перед отбором равновесного пара подогревают, наполняя его несколько раз водой, не содержащей ЛАУ, с температурой (50±1) °С. Внутренняя поверхность шприца должна быть влажной, однако присутствие в шприце капель воды недопустимо.

9.7 Приготовление градуировочных растворов

9.7.1. Градуировочные растворы для измерений готовят из аттестованной смеси АС-ЛАУ, приготовление которой описано в приложении А.

При выполнении измерений на колонках с сильнополярными фазами (FFAP, Carbowax 20 M) в качестве растворителя для приготовления градуировочных растворов используется ацетон, при работе с другими фазами – изопропиловый спирт.

9.7.2 Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают пипеткой с одной меткой 5,0 $см^3$ аттестованной смеси АС-ЛАУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$, доводят изопропиловым спиртом (или ацетоном) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более недели.

9.7.3 Для приготовления градуировочного раствора № 2 градуированной пипеткой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 2,5 $см^3$ аттестованной смеси АС-ЛАУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$, доводят изопропиловым спиртом (или ацетоном) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более недели.

9.7.4 Для приготовления градуировочного раствора № 3 градуированной пипеткой вместимостью 1 $см^3$ отбирают 1,0 $см^3$ аттестованной смеси АС-ЛАУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$, доводят изопропиловым спиртом (или ацетоном) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение 3 дней.

9.7.5 Для приготовления градуировочного раствора № 4 градуированной пипеткой вместимостью 1 $см^3$ отбирают 0,5 $см^3$ аттестованной смеси АС-ЛАУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$, доводят изопропиловым спиртом (или ацетоном) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

9.7.6 Для приготовления градуировочного раствора № 5 градуированной пипеткой вместимостью 1 $см^3$ отбирают 1 $см^3$ градуировочного раствора № 2, переносят его в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$, доводят изопропиловым спиртом (или ацетоном) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

9.7.7 Для приготовления градуировочного раствора № 6 градуированной пипеткой вместимостью 1 $см^3$ отбирают 0,5 $см^3$ градуировочного раствора № 2, переносят его в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$, доводят изопропиловым спиртом (или ацетоном) до метки и осторожно пе-

ремешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

9.7.8 Значения массовых концентраций ЛАУ в градуировочных растворах приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Значения массовых концентраций ЛАУ в градуировочных растворах

Наименование ЛАУ	Значение массовой концентрации ЛАУ, мкг/мм^3, в градуировочном растворе					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Бензол	0,440	0,220	0,0879	0,0440	0,0220	0,0110
Толуол	0,433	0,217	0,0867	0,0433	0,0217	0,0108
Этилбензол	0,434	0,217	0,0867	0,0434	0,0217	0,0108
о-Ксилол	0,440	0,220	0,0880	0,0440	0,0220	0,0110
м-Ксилол	0,432	0,216	0,0864	0,0432	0,0216	0,0108
п-Ксилол	0,431	0,215	0,0861	0,0431	0,0215	0,0108
Стирол	0,453	0,226	0,0906	0,0453	0,0226	0,0113
Кумол	0,345	0,172	0,0689	0,0345	0,0172	0,0086
Пропилбензол	0,344	0,172	0,0688	0,0344	0,0172	0,0086
1,2,4-Триметилбензол	0,351	0,176	0,0703	0,0351	0,0176	0,0088

9.8 Приготовление градуировочных образцов

9.8.1 Приготовление градуировочных образцов для измерений по вариантам 1 и 2

9.8.1.1 Во флаконы полной вместимостью (43±1) см^3, содержащие по 11 г сульфата натрия, наливают, соответственно, по (35±1) см^3 воды, не содержащей ЛАУ, быстрым движением поршня микрошприца, опуская кончик иглы в воду, вводят по 8 мм^3 градуировочных растворов (см. 9.7) и герметизируют флакон. Каждый образец готовят дважды. Значения массовых концентраций ЛАУ в градуировочных образцах представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Значение массовых концентраций ЛАУ в градуировочных образцах для измерений по вариантам 1 и 2 (при объеме воды 35 см^3)

Наименование ЛАУ	Значение массовой концентрации ЛАУ, мкг/дм^3, в градуировочных образцах					
	№1	№2	№3	№4	№ 5	№ 6
Бензол	100	50,2	20,1	10,0	5,02	2,51
Толуол	99,1	49,5	19,8	9,91	4,95	2,48
Этилбензол	99,1	49,5	19,8	9,91	4,95	2,48
о-Ксилол	101	50,3	20,1	10,1	5,03	2,51
м-Ксилол	98,8	49,4	19,8	9,88	4,94	2,47
п-Ксилол	98,4	49,2	19,7	9,84	4,92	2,46
Стирол	104	51,8	20,7	10,4	5,18	2,59
Кумол	78,8	39,4	15,8	7,88	3,94	1,97
Пропилбензол	78,6	39,3	15,8	7,86	3,93	1,97
1,2,4-Триметилбензол	80,3	40,2	16,1	8,03	4,02	2,01

9.8.1.2.При использовании флаконов с другим объемом воды массовую концентрацию ЛАУ в градуировочных образцах C_o, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_o = \frac{C_i \cdot V_i \cdot 1000}{V_k}, \quad (1)$$

где C_i – массовая концентрация ЛАУ в градуировочном растворе, мкг/мм^3;

V_i – объем градуировочного раствора, вводимый во флакон с водой, мм^3;

1000 – коэффициент перевода кубических сантиметров в кубические дециметры (см^3/дм^3);

V_k – объем воды во флаконе, см^3.

Примеры хроматограмм градуировочных образцов приведены в приложении Б.

9.8.2 Приготовление градуировочных образцов по варианту 3

В круглодонную колбу для отгонки наливают 400 см^3 природной питьевой бутилированной воды, не содержащей ЛАУ, быстрым движением поршня микрошприца, опуская кончик иглы в воду, вводят 8 мм^3 градуировочного раствора ЛАУ № 2 – № 4 и немедленно подсоединяют колбу к установке для отгонки.

Значения массовых концентраций ЛАУ в градуировочных образцах для измерений по варианту 3 представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Значение массовых концентраций ЛАУ в градуировочных образцах для измерений по варианту 3

Наименование ЛАУ	Значение массовой концентрации ЛАУ, мкг/дм^3, в градуировочных образцах		
	№ 1	№ 2	№ 3
Бензол	4,40	1,76	0,88
Толуол	4,33	1,73	0,87
Этилбензол	4,34	1,73	0,87
о-Ксилол	4,40	1,76	0,88
м-Ксилол	4,32	1,73	0,86
п-Ксилол	4,31	1,72	0,86
Стирол	4,53	1,81	0,91
Кумол	3,45	1,38	0,69
Пропилбензол	3,44	1,38	0,69
1,2,4-Триметилбензол	3,51	1,41	0,70

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Выполнение холостого опыта

10.1.1 АРП холостой пробы проводят с целью проверки чистоты воды, реактивов и материалов, используемых в анализе, а также воздуха помещения, где выполняется анализ.

10.1.2 По вариантам 1, 2 при использовании ручного ввода равновесного пара в хроматограф во флакон полной вместимостью (43±1) $см^3$ (или 21 $см^3$) с сульфатом натрия вносят (35±1) $см^3$ (или 15 $см^3$) воды, не содержащей ЛАУ (см. 9.2.1) и герметично закрывают. Выполняют АРП в соответствии с 10.2. Хроматограмма не должна содержать пиков, одинаковых по времени выхода с пиками определяемых ЛАУ. В противном случае следует найти и устранить причину загрязнения.

10.1.3 По варианту 3 в колбу установки для отгонки помещают 400 $см^3$ воды, не содержащей ЛАУ (см. 9.2.1), выполняют отгонку концентрата и АРП в соответствии 10.3. Хроматограмма не должна содержать пиков, одинаковых по временам выхода с пиками определяемых ЛАУ. В противном случае следует найти и устранить причину загрязнения.

10.2 Выполнение измерений по вариантам 1 и 2

10.2.1 Флаконы полной вместимостью (43±1) $см^3$ (или 21 $см^3$) с пробами воды (9.1) помещают в термостатируемую баню с температурой (50±1) °С и выдерживают (15,0±0,5) мин для установления равновесия. В течение этого времени флаконы не менее четырех раз энергично встряхивают. Если выполняют анализ серии проб, флаконы помещают в термостат поочередно так, чтобы время установления равновесия во всех флаконах было одинаковым (15,0±0,5 мин).

10.2.2 При отборе и вводе равновесного пара с помощью предварительно подогретого шприца вводят иглу шприца во флакон, 3 – 4 раза заполняют шприц и выталкивают равновесный пар обратно во флакон, затем отбирают примерно 1 $см^3$ пара при работе с капиллярной колонкой и 2,2 $см^3$ – с набивной.

ВНИМАНИЕ! ИГЛА ШПРИЦА НЕ ДОЛЖНА КАСАТЬСЯ ПРОБЫ ВОДЫ.

При работе с капиллярной колонкой непосредственно перед вводом иглы в испаритель устанавливают поршень на деление 600 $мм^3$, вводят пробу в испаритель хроматографа и записывают хроматограмму. При использовании флаконов вместимостью (43±1) $см^3$ деление потока устанавливают в пределах от 1:1 до 1:3 для колонок с толщиной пленки неподвижной фазы от 3 до 5 мкм и от 1:2 до 1:4 с толщиной пленки неподвижной фазы от 0,25 до 0,52 мкм; при вместимости флакона 21 $см^3$ деление потока устанавливают соответственно от 1:1 до 1:2 и от 1:2 до 1:3.

При работе с набивной колонкой объем вводимой пробы составляет 2,0 $см^3$.

10.2.3 При использовании ДРП отбор и ввод аликвоты пара осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации. При этом, в зависимости от размера петли, устанавливают такое деление потока, чтобы объем пара, попадающий в капиллярную колонку был от 100 до 200 $мм^3$ при выполнении измерений по варианту 1 и от 60 до 150 $мм^3$ по варианту 2 в зависимости от толщины неподвижной фазы колонки.

10.2.4 Одновременно с анализом проб воды выполняют анализ градуировочных образцов (см. 9.8.1) во флаконах такой же вместимости и в аналогичных условиях.

10.2.5 Если высота того или иного пика на хроматограмме пробы более, чем на 40 % превышает высоту пика на хроматограмме градуировочного образца № 1, то из другого флакона в испаритель хроматографа вводят меньшую аликвоту равновесного пара (от 0,1 до 0,3 $см^3$ в капиллярную колонку и от 0,4 до 1,0 $см^3$ – в набивную); разницу в объемах аликвот учитывают при расчете результатов измерений.

10.2.6 Если величина того или иного пика на хроматограмме превышает верхний предел детектирования, то увеличивают деление потока так, чтобы высота пика оказалась в пределах диапазона детектирования. При изменении деления потока необходимо одновременно выполнить анализ градуировочных образцов с более высокой концентрацией ЛАУ.

10.3 Выполнение измерений по варианту 3

10.3.1 Перед началом работы установку для отгонки (см. 4.1.32) промывают водой, не содержащей ЛАУ. К выходной трубке алонжа пристыковывают трубку из фторопласта длиной от 15 до 17 см.

10.3.2 При отборе аликвоты пробы для отгонки из транспортной склянки температура пробы не должна быть выше ее температуры при отборе из водного объекта (предпочтительно, чтобы она была ниже примерно на 3 °С). Цилиндром вместимостью 500 $см^3$ отбирают по 400 $см^3$ воды, переливают её в две колбы для отгонки и немедленно соединяют элементы установок для отгонки ЛАУ. В градуированную пробирку для сбора концентрата вносят 2 $см^3$ воды, не содержащей ЛАУ, помещают её в стакан вместимостью 100 $см^3$ с измельченным льдом и погружают фторопластовую трубку алонжа в пробирку практически до дна для создания гидрозатвора. Включают колбонагреватель и отгоняют пробу до тех пор, пока объем дистиллята в пробирке (вместе с добавленными 2 $см^3$ воды) составит 15 $см^3$. По мере увеличения объема отгона опускают пробирку так, чтобы трубка была погружена в отгон не более чем на 2 $см^3$.

10.3.3 Пробирку с концентратом ЛАУ закрывают пробкой и осторожно перемешивают. Отбирают градуированной пипеткой вместимостью 10 $см^3$ дважды по 7 $см^3$ концентрата, переносят во флаконы полной вместимостью (13±1) $см^3$, куда заранее помещают 2 г сульфата натрия, герметизируют флакон, помещают в термостат и выполняют анализ равновесного пара (см. 10.2.2, 10.2.3).

При использовании флаконов полной вместимостью 21 $см^3$, во флакон, содержащий 3 г сульфата натрия, помещают 10 $см^3$ отгона.

10.3.4 Одновременно с анализом проб воды выполняют анализ градуировочных образцов (см. 9.8.2) с предварительной отгонкой, во флаконах такой же вместимости и в аналогичных условиях.

10.4 Мешающие влияния и их устранение

Нелетучие органические соединения не оказывают мешающего влияния на определение ЛАУ, поскольку практически не попадают в равновесный пар над пробой воды.

При работе с ПИД мешающее влияние могут оказывать летучие алифатические и некоторые хлорзамещенные углеводороды. На колонке HP-5 длиной 30 м, диаметром 0,53 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 5 мкм не разделяются следующие компоненты: п– и м-ксилол, стирол и о-ксилол, бензол и трихлорэтилен, хлортолуол и пропилбензол. Полное разделение определяемых веществ осуществляется на колонке с фазой FFAP. При возникновении сомнений в однозначной идентификации ЛАУ следует провести измерения на колонке с фазой, имеющей другую полярность. Идентифицированными ЛАУ считаются в том случае, когда время их удерживания на обеих фазах соответствует градуировочному образцу.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Расчет массовой концентрации ЛАУ в пробах воды осуществляют по соотношению высот или площадей пиков на хроматограмме пробы и градуировочного образца, при этом в качестве градуировочного образца следует выбирать такой, высота пика ЛАУ на хроматограмме которого наиболее близка к высоте соответствующего пика на хроматограмме пробы. Если высоты пиков разных ЛАУ на хроматограмме пробы несопоставимы, для расчетов используют от двух до пяти градуировочных образцов.

11.2 Массовую концентрацию ЛАУ, X, $мкг/дм^3$, в пробе анализируемой воды рассчитывают по формулам

$$X = \frac{C_o \cdot h_x}{h_{гр}} \qquad (2)$$

или

$$X = \frac{C_o \cdot S_x}{S_{гр}}, \quad (3)$$

где h_x – высота хроматографического пика ЛАУ на хроматограмме анализируемой пробы, мм (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

$h_{гр}$ – высота хроматографического пика ЛАУ на хроматограмме градуировочного образца, мм (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

S_x – площадь хроматографического пика ЛАУ на хроматограмме анализируемой пробы, мм^2 (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ·с или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

$S_{гр}$ – площадь хроматографического пика ЛАУ на хроматограмме градуировочного образца, мм^2 (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ·с или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала).

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \quad (4)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости r (2,77 σ_r), мкг/дм^3; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации ЛАУ (см. таблицы 3, 4 и 5), мкг/дм^3.

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

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л \ (P = 0{,}95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \quad (5)$$

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

12.3 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (6)$$

где X_1, X_2 – результаты единичных измерений массовой концентрации ЛАУ в пробе воды, мкг/дм^3.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (7)$$

где σ_r – показатель повторяемости методики, мкг/дм^3 (см. таблицы 3, 4, 5).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п. \quad (8)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (8) выполняют еще два измерения (по возможности) и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3{,}6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости, поступают в соответствии ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5). Если возможности провести ещё два измерения нет, но есть возможность выполнить третье измерение, то выполняют его и для расчета результата берут два наиболее близких значения.

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.3.1 При необходимости выполнения оперативного контроля погрешности предусматривается отбор двойной пробы, одну из которых анализируют согласно 10.2 – 10.3 без добавки, во вторую пробу вводится добавка ЛАУ. Для вариантов 1, 2 на месте отбора проб, сразу же после помещения пробы во флаконы, вводят по 8 мм^3 градуировочного раствора № 3 и немедленно герметизируют флакон. По варианту 3 вводят 8 мм^3 градуировочного раствора № 3 или № 4 перед отгонкой. Если ЛАУ в пробе не обнаружены, для добавки используют градуировочный раствор № 6.

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

13.3.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = \left| \overline{X}' - \overline{X} - С_д \right|, \quad (9)$$

где $\overline{X}'$ – среднее арифметическое значение двух результатов контрольного измерения массовой концентрации ЛАУ в пробе с известной добавкой, мкг/дм^3;

$С_д$ – величина добавки, мкг/дм^3.

13.3.3 Норматив контроля погрешности К, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \quad (10)$$

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

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

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$К_к \le К, \quad (11)$$

процедуру признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (11) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (11), выясняют причины, приво-

дящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R \qquad (12)$$

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

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

Приложение А
(обязательное)

Методика приготовления аттестованной смеси АС-ЛАУ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации ЛАУ газохроматографическим методом

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованной смеси, предназначенной для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации ЛАУ в питьевых, природных и очищенных сточных водах газохроматографическим методом с использованием АРП.

А.2 Метрологические характеристики

А.2.1 Метрологические характеристики аттестованной смеси приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 – Метрологические характеристики аттестованной смеси АС-ЛАУ

Наименование ЛАУ	Аттестованное значение массовой концентрации ЛАУ, мг/см^3 (мкг/мм^3)	Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации ЛАУ (P=0,95), мг/см^3 (мкг/мм^3)
Бензол	0,879	±0,011
Толуол	0,867	±0,010
Этилбензол	0,867	±0,0091
о-Ксилол	0,880	±0,0099
м-Ксилол	0,864	±0,0092
п-Ксилол	0,861	±0,0092
Стирол	0,906	±0,010
Кумол	0,689	±0,0073
Пропилбензол	0,688	±0,016
1,2,4-Триметилбензол	0,703	±0,016

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Термометр по ГОСТ 29224-91 любого типа с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С с ценой деления не более 0,5 °С.

А.3.2 Микрошприц компании «Hamilton» вместимостью: 25 мм^3 – 1 шт.

А.3.3 Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 25 см^3 – 1 шт.

А.4 Исходные компоненты аттестованных смесей

А.4.1 Государственный стандартный образец состава бензола с массовой долей основного вещества 99,3 % ГСО 7141-95 или бензол по ТУ 2631-019-44493179-98 х.ч.

А.4.2 Государственный стандартный образец состава толуола с массовой долей основного вещества не менее 99,7 % ГСО 7814-2000 или толуол особой чистоты ОС.Ч. 22-5 по ТУ 2632-065-44493179-01 с изм.1 (при отсутствии ГСО).

А.4.3 Стандартный образец состава этилбензола СОП 0034-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,9 % .

А.4.4 Стандартный образец состава о-ксилола СОП 0020-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,6 % или о-ксилол по ТУ 6-09-915-76, х.ч.

А.4.5 Стандартный образец состава м-ксилола СОП 0015-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % или м-ксилол по ТУ 6-094556-77, х.ч.

А.4.6 Стандартный образец состава п-ксилола СОП 0022-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % или п-ксилол по ТУ 6-09-4609-78, х.ч.

А.4.7 Стандартный образец состава кумола СОП 0014-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,9 % или кумол по ТУ 6-09-4355-77, х.ч.

А.4.8 Стирол импортный кат. номер S4972, с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %, фирмы ALDRICH.

А.4.9 Пропилбензол импортный кат. номер P5,240-7, с массовой долей основного вещества не менее 99,8%, фирмы ALDRICH.

4.1.10 Стандартный образец состава 1,2,4-триметилбензола СОП 0035-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,0 % или 1,2,4 – триметилбензол импортный кат. номер T7,360-1, с массовой долей основного вещества не менее 98 %, фирмы ALDRICH.

А.4.11 Изопропиловый спирт (2-пропанол) по ТУ 6-09-402-85, х.ч.

А.4.12 Ацетон особой чистоты ОС.Ч. 9-5 ОП-2 по ТУ 2633-039-44493179-00.

А.5 Процедура приготовления аттестованной смеси АС-ЛАУ

А.5.1 Перед проведением операций по приготовлению аттестованных смесей необходимо ГСО или реактивы, выдержать в течение часа при температуре (20±2) °С.

А.5.2 Для приготовления аттестованной смеси АС-ЛАУ в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ приливают приблизительно 24 $см^3$ изопропилового спирта (или ацетона), микрошприцем вместимостью 25 $мм^3$ вносят по 25 $мм^3$ (0,025 $см^3$) бензола, толуола, этилбензола, о-, м-,

п-ксилола и стирола, по 20 мм^3 (0,020 см^3) изопропилбензола, пропилбензола и 1,2,4 – триметилбензола. Доводят смесь ЛАУ до отметки изопропиловым спиртом (или ацетоном) и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Полученной смеси АС-ЛАУ приписывают массовые концентрации, приведенные в таблице А.1.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных смесей

А.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации ЛАУ C_j, мг/см^3 (мкг/мм^3), в аттестованной смеси рассчитывают по формуле

$$C_j = \frac{\rho \cdot V_j \cdot 1000}{V_m}, \qquad (А.1)$$

где ρ – плотность j-того ЛАУ при 20 °С, г/см^3;

V_j – объем j-того ЛАУ, отбираемый микрошприцем, см^3;

1000 – коэффициент перевода граммов в миллиграммы (г/мг);

V_m – вместимость мерной колбы, см^3.

А.6.2 Расчет погрешности установления массовой концентрации ЛАУ в аттестованной смеси ЛАУ Δ_j, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_j = C_j \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_j}}{V_j}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_m}}{V_m}\right)^2}, \qquad (А.2)$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в ГСО или реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества, приписанная ГСО или реактиву, %;

Δ_{V_j} – предельное значение возможного отклонения объема ЛАУ, отбираемого микрошприцем от номинального значения, мм^3;

Δ_{V_m} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

А.6.3 Погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации ЛАУ в аттестованной смеси ЛАУ равны:

- для бензола ($\Delta_б$, мг/см^3)

$$\Delta_б = 0{,}879 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}7}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}25}{25}\right)^2} = 0{,}011 \text{ мг/см}^3;$$

- для толуола ($\Delta_т$, мг/см^3)

$$\Delta_т = 0{,}867 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}25}{25}\right)^2} = 0{,}010 \text{ мг/см}^3;$$

- для этилбензола ($\Delta_{эб}$, мг/см^3)

$$\Delta_{эб} = 0{,}867 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}25}{25}\right)^2} = 0{,}0091 \text{ мг/см}^3;$$

- для п-ксилола ($\Delta_{п\text{-}к}$, мг/см^3)

$$\Delta_{п\text{-}к} = 0{,}861 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}25}{25}\right)^2} = 0{,}0092 \text{ мг/см}^3;$$

- для о-ксилола ($\Delta_{о\text{-}к}$, мг/см^3)

$$\Delta_{о\text{-}к} = 0{,}880 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}4}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}25}{25}\right)^2} = 0{,}0099 \text{ мг/см}^3;$$

- для м-ксилола ($\Delta_{м\text{-}к}$, мг/см^3)

$$\Delta_{м\text{-}к} = 0{,}864 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}25}{25}\right)^2} = 0{,}0092 \text{ мг/см}^3;$$

- для стирола ($\Delta_с$, мг/см^3)

$$\Delta_с = 0{,}906 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}25}{25}\right)^2} = 0{,}010 \text{ мг/см}^3;$$

- для кумола ($\Delta_к$, мг/см^3)

$$\Delta_к = 0{,}689 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}25}{20}\right)^2} = 0{,}0073 \text{ мг/см}^3;$$

- для пропилбензола ($\Delta_{пб}$, мг/см^3)

$$\Delta_{пб} = 0{,}688 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}25}{20}\right)^2} = 0{,}016 \text{ мг/см}^3;$$

- для 1,2,4 – триметилбензола ($\Delta_{тмб}$, мг/см^3)

$$\Delta_{тмб} = 0{,}703 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}25}{20}\right)^2} = 0{,}016 \text{ мг/см}^3.$$

А.7 Требования безопасности

А.7.1 При приготовлении аттестованной смеси соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

А.7.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 1, 3 и 4-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

А.7.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

А.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованную смесь должен готовить специалист с высшим профессиональным образованием.

А.9 Требования к маркировке

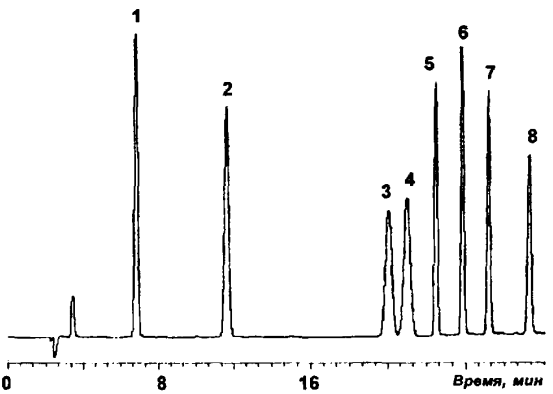
На склянке с аттестованной смесью должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения аттестованной смеси, массовых концентраций ЛАУ в смеси, погрешности их установления и даты приготовления.

А.10 Условия хранения

Аттестованную смесь АС-ЛАУ хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике при температуре от 4 °С до 6 °С в течение 2 недель.

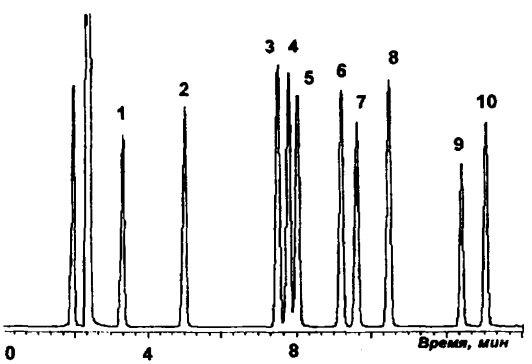
Приложение Б
(справочное)

Примеры хроматограмм градуировочных образцов



1 – бензол; **2** – толуол; **3** – этилбензол; **4** – п-ксилол; **5** – стирол; **6** – кумол, **7** – пропилбензол, **8** – 1,2,4 - триметилбензол

Рисунок 1 - Хроматограммы ЛАУ (колонка HP-5, ФИД)



1 – бензол; **2** – толуол; **3** – этилбензол; **4** – п-ксилол; **5** – м-ксилол; **6** – кумол, **7** – о-ксилол, **8** – пропилбензол, **9** – стирол, **10** – 1,2,4 – триметилбензол

Рисунок 2 - Хроматограмма ЛАУ (колонка DB-FFAP, ПИД)

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 473.01.00175-2011

Методика измерений массовой концентрации летучих ароматических углеводородов (ЛАУ) в водах газохроматографическим методом,

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону, 344090

и регламентированная РД 52.24.473-2012 Массовая концентрация летучих ароматических углеводородов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара (36 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика выполнения измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 - 6.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих по варианту 1 (АРП / ПИД без концентрирования пробы) при принятой вероятности P=0,95

Наименование ЛАУ	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Бензол	От 4,0 до 110 включ.	0,3+0,059·X	0,2 + 0,074·X	0,2+0,049·X	0,4+0,16·X
Толуол		0,1+0,084·X	0,088·X	0,2+0,053·X	0,2+0,18·X
Этилбензол		0,086·X	0,2+0,084·X	0,2+0,059·X	0,6+0,17·X
о-ксилол		0,6+0,051·X	0,2+0,066·X	0,1+0,068·X	0,3+0,15·X
м-Ксилол		0,098·X	0,089·X	0,4+0,065·X	0,1+0,18·X
п-Ксилол		0,10·X	0,6+0,075·X	0,3+0,051·X	1,2+0,13·X
Стирол	От 5,0 до 110 включ.	0,3+0,070·X	0,9+0,054·X	0,9+0,054·X	1,8+0,12·X
Кумол	От 3,0 до 80 включ.	0,11·X	0,16·X	0,3+0,059·X	0,33·X
Пропилбензол		0,13·X	0,1+0,092·X	0,3+0,063·X	0,4+0,19·X
1,2,4-Триметилбензол		0,11·X	0,12·X	0,2+0,066·X	0,7+0,19·X

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих по варианту 2 (АРП / ФИД без концентрирования пробы) при принятой вероятности P=0,95

Наименование ЛАУ	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Бензол	От 2,0 до 100 включ.	0,1+0,060·X	0,1+0,066·X	0,1+0,057·X	0,3+0,14·X
Толуол	От 2,0 до 50 включ.	0,2+0,042·X	0,1+0,078·X	0,1+0,066·X	0,3+0,17·X
	Св. 50 до 100 включ.	0,085·X	0,1+0,078·X	0,1+0,066·X	0,3+0,17·X
Этилбензол	От 2,0 до 100 включ.	0,2+0,066·X	0,1+0,075·X	0,1+0,064·X	0,3+0,16·X
Ксилолы		0,2+0,065·X	0,2+0,071·X	0,1+0,062·X	0,4+0,15·X
Стирол		0,1+0,083·X	0,6+0,044·X	0,6+0,048·X	1,4+0,096·X
Кумол		0,2+0,071·X	0,2+0,069·X	0,2+0,061·X	0,5+0,15·X
Пропилбензол			0,1+0,079·X	0,1+0,071·X	0,2+0,17·X
1,2,4-Триметилбензол		0,5+0,048·X	0,1+0,075·X	0,1+0,068·X	0,3+0,16·X

Таблица 3 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих по варианту 3 (АРП / ПИД с концентрированием пробы) при принятой вероятности P=0,95

Наименование ЛАУ	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Бензол	От 0,8 до 2,5 включ. Св. 2,5 до 5 включ.	0,086·X	0,15·X 0,099·X	0,10·X 0,073·X	0,30·X 0,21·X
Толуол		0,094·X	0,29·X 0,11·X	0,20·X	0,60·X 0,36·X
Этилбензол		0,13·X	0,17·X 0,13·X	0,12·X 0,26·X	0,37·X 0,42·X
Ксилолы		0,10·X	0,15·X	0,11·X 0,24·X	0,32·X 0,43·X
Стирол		0,073·X 0,14·X	0,17·X	0,12·X 0,28·X	0,36·X 0,45·X
Кумол	От 0,7 до 2,0 включ. Св. 2,0 до 5 включ.	0,10·X	0,21·X 0,15·X	0,15·X 0,24·X	0,44·X
Пропилбензол		0,059·X 0,12·X	0,18·X 0,14·X	0,13·X 0,23·X	0,37·X
1,2,4-Триметилбензол		0,064·X 0,14·X	0,23·X 0,14·X	0,16·X 0,26·X	0,48·X

Таблица 4 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости по варианту 1 (АРП / ПИД без концентрирования пробы) при принятой вероятности P=0,95

Наименование ЛАУ	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3
Бензол	От 4,0 до 110 включ.	0,8+0,16·X	0,6 + 0,20·X
Толуол		0,3+0,23·X	0,24·X
Этилбензол		0,24·X	0,6+0,23·X
о-Ксилол		1,7+0,14·X	0,6+0,18·X
м-Ксилол		0,27·X	0,25·X
п-Ксилол		0,28·X	1,7+0,21·X
Стирол	От 5,0 до 110 включ.	0,8+0,19·X	2,5+0,15·X
Кумол	От 3,0 до 80 включ.	0,30·X	0,44·X
Пропилбензол		0,36·X	0,3+0,25·X
1,2,4-Триметилбензол		0,30·X	0,33·X

Таблица 5 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости по варианту 2 (АРП / ФИД без концентрирования пробы) при принятой вероятности P=0,95

Наименование ЛАУ	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3
Бензол	От 2,0 до 100 включ.	0,3+0,17·X	0,3+0,18·X
Толуол	От 2,0 до 50 включ. Св. 50 до 100 включ.	0,6+0,12·X 0,24·X	0,3+0,22·X
Этилбензол	От 2,0 до 100 включ.	0,6+0,18·X	0,3+0,21·X
Ксилолы			0,6+0,19·X
Стирол	От 3,0 до 100 включ.	0,3+0,23·X	1,7+0,12·X
Кумол	От 2,0 до 100 включ	0,6+0,19·X	0,6+0,19·X
Пропилбензол			0,3+0,22·X
1,2,4-триметилбензол		1,4+0,13·X	0,3+0,21·X

Таблица 6 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости по варианту 3 (АРП / ПИД с концентрированием пробы) при принятой вероятности P=0,95

Наименование ЛАУ	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроиводимости) σ_R, мкг/дм^3
Бензол	От 0,8 до 2,5 включ. Св. 2,5 до 5 включ.	0,24·X	0,42·X 0,27·X
Толуол		0,26·X	0,80·X 0,30·X
Этилбензол		0,36·X	0,47·X 0,36·X
Ксилолы		0,28·X	0,42·X
Стирол		0,20·X 0,39·X	0,47·X
Кумол	От 0,7 до 2,0 включ. Св. 2,0 до 5 включ.	0,28·X	0,58·X 0,42·X
Пропилбензол		0,16·X 0,33·X	0,49·X 0,39·X
1,2,4-триметилбензол		0,18·X 0,39·X	0,64·X 0,39·X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.473-2012.

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

Дата выдачи свидетельства 15.12.2011.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru