МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 31951— 2012

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией

(ISO 10301:1997, NEQ)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2013

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» совместно с Муниципальным унитарным предприятием «Уфаводоканал», Закрытым акционерным обществом «Центр исследования и контроля воды»

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 3 декабря 2012 г. № 54)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Российская Федерация	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Настоящий стандарт соответствует международному стандарту ISO 10301:1997 Water quality — Determination of highly volatile halogenated hydrocarbons — Gas-chromatographic methods (Качество воды. Определение легколетучих галогенированных углеводородов. Газохроматографический метод).

Степень соответствия — неэквивалентная (NEQ).

Стандарт подготовлен на основе применения ГОСТ Р 51392—99

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 декабря 2012 г. № 1905-ст межгосударственный стандарт введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2014 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

© Стандартинформ, 2013

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сокращения 2
4 Отбор проб 2
5 Определение массовой концентрации хлороформа, 1,1-дихлорэтилена, 1,2-дихлорэтана, четыреххлористого углерода, тетрахлорэтилена, трихлорэтилена, бромоформа, дибромхлорметана, бромдихлорметана газожидкостной хроматографией с предварительной жидкость-жидкостной экстракцией 2
6 Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, четыреххлористого углерода, тетрахлорэтана, тетрахлорэтилена, трихлорэтилена, бромоформа, дибромхлорметана, бромдихлорметана газожидкостной хроматографией равновесной паровой фазы 7
Приложение А (справочное) Физико-химические свойства определяемых летучих галогенорганических соединений 11
Приложение Б (справочное) Приготовление градуировочных растворов ЛГС 12
Приложение В (обязательное) Расчет коэффициента разделения хроматографических пиков 13
Приложение Г (обязательное) Определение коэффициента извлечения ЛГС из пробы воды 14
Приложение Д (справочное) Пример хроматограммы градуировочного раствора ЛГС 15
Библиография 16

Поправка к ГОСТ 31951—2012 Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Подраздел 5.1 (после последнего абзаца)	—	Примечание — Допускается применять другие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы, в том числе импортные, с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных в 5.1

(ИУС № 12 2015 г.)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией

Drinking water. Determination of volatile halogenated organic compounds by gas chromatography

Дата введения — 2014—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду, в том числе расфасованную в емкости, воду подземных и поверхностных водоисточников и устанавливает два метода определения массовой концентрации летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией:

1 — определение массовой концентрации хлороформа, 1,1-дихлорэтилена, 1,2-дихлорэтана, четыреххлористого углерода, тетрахлорэтилена, трихлорэтилена, бромоформа, дибромхлорметана, бромдихлорметана с предварительной жидкость-жидкостной экстракцией;

2 — определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, четыреххлористого углерода, тетрахлорэтана, тетрахлорэтилена, трихлорэтилена, бромоформа, дибромхлорметана, бромдихлорметана анализом равновесной паровой фазы.

Физико-химические свойства определяемых летучих галогенорганических соединений приведены в приложении А.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

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

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

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

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 9871—75 Термометры стеклянные ртутные электроконтактные и терморегуляторы. Технические условия

ГОСТ 10164—75 Реактивы. Этиленгликоль. Технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

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

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

ГОСТ 31861—2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 31862—2012 Вода питьевая. Отбор проб

Издание официальное

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

3 Сокращения

ЛГС — летучие галогенорганические соединения.
ГСО — государственный стандартный образец.
МСО — межгосударственный стандартный образец.

4 Отбор проб

4.1 Пробы воды отбирают по ГОСТ 31861, ГОСТ 31862 и ГОСТ 17.1.5.05. Пробу отбирают в стеклянную емкость, подготовленную по 5.2.1. Емкость заполняют водой до верха, избегая перемешивания, и закрывают таким образом, чтобы под крышкой не оставалось газовой фазы.

4.2 Объем пробы при определении массовой концентрации ЛГС должен быть не менее 1 $дм^3$ — для метода 1 и 0,25 $дм^3$ — для метода 2.

4.3 Пробы, содержащие остаточный хлор, консервируют добавлением тиосульфата натрия в емкость до отбора из расчета 20 мг на 1 $дм^3$ воды.

4.4 Срок хранения пробы от момента отбора до начала анализа не должен превышать 6 ч. Допускается охлаждать пробу до 2 °С—5 °С и хранить не более 48 ч.

Пробы хранят в темном месте.

4.5 Сроки и температурные условия хранения воды, расфасованной в емкости, должны соответствовать требованиям, указанным в нормативной документации* на готовую продукцию.

5 Определение массовой концентрации хлороформа, 1,1-дихлорэтилена, 1,2-дихлорэтана, четыреххлористого углерода, тетрахлорэтилена, трихлорэтилена, бромоформа, дибромхлорметана, бромдихлорметана газожидкостной хроматографией с предварительной жидкость-жидкостной экстракцией

Метод предназначен для определения массовых концентраций ЛГС:
хлороформа от 0,0015 до 0,15 мг/$дм^3$;
1,1-дихлорэтилена от 0,012 до 0,20 мг/$дм^3$;
1,2-дихлорэтана от 0,005 до 0,20 мг/$дм^3$;
четыреххлористого углерода от 0,0001 до 0,050 мг/$дм^3$;
тетрахлорэтилена от 0,0001 до 0,050 мг/$дм^3$;
трихлорэтилена от 0,0001 до 0,20 мг/$дм^3$;
бромоформа от 0,0006 до 0,090 мг/$дм^3$;
дибромхлорметана от 0,0003 до 0,045 мг/$дм^3$;
бромдихлорметана от 0,0003 до 0,045 мг/$дм^3$.

Метод основан на экстракции ЛГС из пробы воды *н*-гексаном, разделении экстракта на хроматографической колонке, фиксировании последовательно выходящих ЛГС детектором электронного захвата, идентификации их по времени удерживания и расчете массовой концентрации.

Мешающие влияния могут быть обусловлены загрязнениями посуды, пробок, растворителей и реактивов в процессе пробоподготовки и проведения анализа. Процедуры по устранению мешающих влияний приведены в 4.3 и 5.3.1.

5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы

Газовый хроматограф с детектором электронного захвата и системой регистрации хроматографических данных (интегратор, компьютер с программным обеспечением).

* В Российской Федерации — требованиям ГОСТ Р 52109—2003 «Вода питьевая, расфасованная в емкости. Общие технические условия».

Капиллярная колонка длиной 25—50 м, внутренним диаметром от 0,25 до 0,53 мм и неподвижной фазой, например, типа SE-52, SE-54, HP-624, RTx-502.2.

Примечания

1 Критерием выбора типа колонок является коэффициент разделения двух соседних пиков, который должен быть не менее 0,7.

2 При отсутствии необходимости определения трихлорэтилена и бромдихлорметана допускается использование насадочных колонок, длиной 2—3 м, внутренним диаметром 2—4 мм с носителем типа хроматон N, с зернением 0,16—0,20 мм, с 5 %—10 % неподвижной фазы, например, типа SE 52, SE 54, XE 60.

Микрошприцы вместимостью 1, 10 и 25 мм^3 типа МШ-10.

Весы лабораторные* с наибольшим пределом взвешивания 220 г, обеспечивающие точность взвешивания с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более ± 0,75 мг.

Колбы мерные 2-25-2 по ГОСТ 1770.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 100, 500, 1000 см^3.

Пипетки градуированные по ГОСТ 29227 вместимостью 1, 2, 5 см^3.

Стеклянная емкость для отбора и хранения проб с притертой стеклянной пробкой, вместимостью 1 дм^3, 250 см^3.

Воронки делительные по ГОСТ 25336 вместимостью 1 дм^3.

Пробирки с притертой пробкой по ГОСТ 25336 вместимостью 5, 10 см^3.

Шкаф сушильный лабораторный любого типа, поддерживающий температуру от 50 °С до 200 °С с погрешностью не более ± 5 °С.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

ГСО (МСО) ЛГС (далее — ГСО ЛГС) с аттестованным значением массовой доли не менее 98 % и погрешностью аттестованного значения не более ± 0,5 % при доверительной вероятности $P = 0,95$ или растворов ЛГС с аттестованным значением массовой концентрации не менее 1,0 мг/см^3 и погрешностью аттестованного значения не более ± 3 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Примечание — Допускается использовать аттестованные смеси ЛГС с аттестованным значением массовой доли не менее 98 %; для целей сертификации применяют только ГСО ЛГС.

н-Гексан, х. ч., не содержащий ЛГС.

Метанол по ГОСТ 6995, х. ч., или спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

Тиосульфат натрия, ч. д. а.

Калий двухромовокислый, ч. д. а.

Серная кислота по ГОСТ 4204, х. ч.

Азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293.

5.2 Порядок подготовки к проведению измерений

5.2.1 Подготовка стеклянной посуды

Посуду, используемую для отбора, хранения, транспортирования и анализа проб воды, обрабатывают хромовой смесью, ополаскивают водопроводной водой, затем дистиллированной водой и выдерживают в сушильном шкафу при температуре от 150 °С до 200 °С в течение 1 ч. После охлаждения посуду хранят в закрытом шкафу.

5.2.2 Шприцы промывают *н*-гексаном, сушат в токе инертного газа и чистоту оценивают по результатам анализа инертного газа из шприца на содержание анализируемых ЛГС. При их обнаружении процедуру промывки повторяют.

5.2.3 ГСО ЛГС и *н*-гексан перед применением выдерживают не менее 1 ч в помещении, где готовят растворы.

5.2.4 Приготовление исходных растворов ЛГС

Исходные растворы ЛГС готовят из ГСО ЛГС в *н*-гексане объемно-массовым методом. В мерных колбах взвешивают по 25—500 мг каждого ГСО ЛГС и доводят объем *н*-гексаном до метки. При применении микрошприцев необходимое количество ЛГС с известной плотностью d можно дозировать объемом V и рассчитать массу как $m = Vd$.

Рекомендуемая процедура приготовления исходных растворов ЛГС приведена в приложении Б. Исходные растворы ЛГС хранят в темном месте при температуре 4 °С в герметичных емкостях с минимальным газовым объемом, срок хранения растворов — не более 3 мес.

Примечание — Допускается использовать смешанные исходные растворы.

---

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

5.2.5 Приготовление промежуточных растворов ЛГС

Промежуточные растворы готовят в мерных колбах разбавлением исходных растворов *н*-гексаном. Рекомендуемая процедура приготовления промежуточных растворов приведена в таблице Б.1 (приложение Б).

Приготовленные промежуточные растворы ЛГС хранят в темном месте при температуре 4 °С в герметичных емкостях с минимальным газовым объемом, срок хранения растворов — не более 1 мес.

5.2.6 Приготовление градуировочных растворов ЛГС

Градуировочные растворы готовят в мерных колбах разбавлением промежуточных растворов ЛГС *н*-гексаном. Рекомендуемая процедура приготовления градуировочных растворов приведена в таблице Б.1 (приложение Б).

Градуировочные растворы ЛГС с массовой концентрацией более 100 мг/см^3 хранят при температуре 4 °С в герметичных емкостях с минимальным газовым объемом, срок хранения растворов — не более 1 мес.

5.2.7 Подготовка хроматографа и хроматографической колонки

Газовый хроматограф готовят к работе в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

Хроматографическую колонку кондиционируют при температуре на 50 °С ниже максимальной рабочей температуры неподвижной жидкой фазы.

5.2.8 Подбор условий хроматографического разделения

Условия газохроматографического разделения подбирают индивидуально для каждой колонки. Определяют оптимальные температуры испарителя и детектора, температуру колонки, расход газа-носителя через хроматографическую колонку и коэффициент деления потока газа-носителя. В качестве образцов могут быть использованы градуировочные растворы по 5.2.6. Критерием хорошо подобранных условий хроматографического анализа является коэффициент разделения, рассчитанный по приложению В, который должен быть не менее 0,7 для соседних пиков.

Рекомендуемые условия хроматографирования:

начальная температура колонки — не более 35 °С;

конечная температура колонки должна быть примерно на 20 °С выше температуры выхода из хроматографической колонки пика последнего вещества;

скорость программирования температуры колонки зависит от типа используемой колонки и устанавливается экспериментально с учетом необходимого коэффициента разделения пиков (см. приложение В);

температура испарителя 120 °С—180 °С;

температура детектора от 290 °С до 300 °С;

скорость газа-носителя через капиллярную колонку 1—4 см^3/мин, деление потока — 1:40—1:100.

5.2.9 Определение времени удерживания

Время удерживания определяют как время выхода максимума пика ЛГС от момента ввода пробы в хроматограф. Проводят не менее 5 измерений одного из градуировочных растворов (см. 5.2.6) в условиях хроматографирования по 5.2.8 и рассчитывают среднеарифметическое значение времени удерживания для каждого ЛГС. Полученные значения используют для идентификации пиков ЛГС на хроматограммах анализируемых проб. Расхождение значений времени удерживания ЛГС на хроматограммах проб воды не должно отличаться более чем на 3 % от установленных. В противном случае проводят повторное определение времени удерживания ЛГС.

5.2.10 Установка линейного диапазона измерений

Чувствительность электронозахватного детектора к различным ЛГС значительно варьируется. Установку линейного диапазона измерений проводят для каждого ЛГС с использованием градуировочных растворов по 5.2.6. В линейном диапазоне отношение $S_к/C_к$ должно быть постоянным (отклонение от среднего значения не должно превышать 10 %).

5.2.11 Градуировка

Градуировку проводят по градуировочным растворам ЛГС (см. 5.2.6) в линейном диапазоне измерений с определением градуировочной характеристики.

Проведение градуировки хроматографа обязательно при замене хроматографической колонки, изменении условий хроматографического разделения, а также при систематическом получении неудовлетворительных результатов контроля, выполненного в соответствии с 5.6.

В хроматограф вводят микрошприцем один и тот же объем (1—2 мм^3) градуировочных растворов ЛГС в порядке возрастания их массовой концентрации. Каждый раствор хроматографируют не менее трех раз. Измеряют площадь (высоту) хроматографических пиков определяемых ЛГС и рассчитывают их среднеарифметическое значение.

Определение градуировочной характеристики проводят с использованием специальных программ для обработки хроматографических данных или вручную.

Примечание — Для определения градуировочной характеристики «вручную» откладывают по оси ординат средние значения площадей (высот) пиков, а по оси абсцисс — массу конкретного ЛГС (мг) в аликвотной части, введенной в хроматограф, которую находят, умножая значение массовой концентрации конкретного ЛГС в соответствующем градуировочном растворе на объем раствора, вводимого в хроматограф.

5.2.12 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику проверяют перед началом работы путем ввода в хроматограф 1—2 градуировочных растворов. Если получаемые результаты отличаются от заданных более чем на 15 %, градуировочную характеристику определяют заново, используя свежеприготовленные градуировочные растворы.

После проверки градуировочной характеристики хроматографическую колонку промывают 1—2 мм^3 *н*-гексана.

5.3 Порядок проведения измерений

5.3.1 Перед анализом исследуемой пробы проверяют чистоту исходного *н*-гексана (холостая проба) при условиях по 5.2.8, вводя в хроматограф микрошприцем такой же объем гексана, как при проведении градуировки и выполнении измерений ЛГС в пробе исследуемой воды. Содержание мешающих соединений, элюируемых одновременно с определяемыми ЛГС, не должно превышать 10 % нижнего значения диапазона измерений массовой концентрации ЛГС.

5.3.2 Пробу воды объемом 1 дм^3 помещают в делительную воронку, добавляют 5 см^3 *н*-гексана и проводят экстракцию, интенсивно перемешивая смесь в течение 5 мин. После расслоения водную фазу сливают, а органическую (экстракт) переносят в пробирку с притертой пробкой, измеряют объем.

В хроматограф вводят микрошприцем определенный объем экстракта. Хроматографирование проводят по 5.2.8 не менее двух раз.

Примечание — Если концентрация ЛГС в экстракте пробы более 80 % верхнего значения градуировочной характеристики, экстракт разбавляют *н*-гексаном в 2—3 раза и повторяют измерения или для анализа берут меньший объем пробы воды (от 0,25 до 1 дм^3).

5.3.3 Измеряют площадь (высоту) пика, используя систему регистрации хроматографических данных.

5.3.4 Идентификацию пиков на хроматограммах проводят по времени удерживания ЛГС по 5.2.9.

5.4 Обработка результатов измерений

5.4.1 Массу ЛГС, мг, в экстракте, введенном в хроматограф, определяют, используя градуировочную характеристику по 5.2.11.

5.4.2 Массу ЛГС, мг, в холостой пробе определяют, используя градуировочную характеристику по 5.2.11.

5.4.3 Массовую концентрацию ЛГС в пробе воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{100 \cdot A \cdot V_1}{V_2 \cdot V_3 \cdot K_{изв}}, \quad (1)$$

где A — масса ЛГС, найденная по градуировочной характеристике, мг;

V_1 — общий объем экстракта пробы, см^3;

V_2 — объем экстракта, введенный в хроматограф, см^3;

V_3 — объем пробы воды, используемый для экстракции ЛГС, дм^3;

$K_{изв}$ — значение коэффициента извлечения по таблице 1.

Определение коэффициента извлечения ЛГС из пробы воды проводят по приложению Г. Ориентировочные значения $K_{изв}$ приведены в таблице Г.1 (приложение Г).

5.4.4 За результат измерения массовой концентрации ЛГС в пробе принимают среднее арифметическое значение результатов параллельных определений X_1 и X_2 в двух аликвотах пробы воды при выполнении условия

$$200\,|X_1 - X_2| \le r\,(X_1 + X_2), \quad (2)$$

где r — значение предела повторяемости по таблице 1, %.

При невыполнении условия (2) используют методы оценки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата измерений, согласно [1, подраздел 5.2] или [2].

Примечание — При получении результатов измерений в двух лабораториях за результат измерений принимают среднеарифметическое значение результатов измерений, полученных в двух лабораториях $X_{1лаб}$ и $X_{2лаб}$ при выполнении условия

$$200\ |X_{1лаб} - X_{2лаб}| \le R\ (X_{1лаб} + X_{2лаб}), \quad (3)$$

где R — значение предела воспроизводимости по таблице 1, %.

При невыполнении условия (3) для проверки приемлемости в условиях воспроизводимости каждая лаборатория должна выполнить процедуры согласно [1, пункты 5.2.2, 5.3.2.2] или [2].

5.5 Метрологические характеристики

5.5.1 Метод обеспечивает получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 1, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 1

Наименование ЛГС	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений при вероятности $P = 0,95$) r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученных в условиях воспроизводимости при вероятности $P = 0,95$) R, %	Показатель точности (границы* допускаемой относительной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$) $\pm\ \delta$, %
Хлороформ	От 0,0015 до 0,15 включ.	22	42	35
1,1-дихлорэтилен	От 0,012 до 0,20 включ.	19	39	35
1,2-дихлорэтан	От 0,005 до 0,20 включ.	25	30	35
Четыреххлористый углерод	От 0,0001 до 0,050 включ.	28	55	40
Тетрахлорэтилен	От 0,0001 до 0,050 включ.	28	58	45
Трихлорэтилен	От 0,0001 до 0,20 включ.	28	41	35
Бромоформ	От 0,0006 до 0,090 включ.	30	47	40
Дибромхлорметан	От 0,0003 до 0,045 включ.	28	41	35
Бромдихлорметан	От 0,0003 до 0,045 включ.	28	41	35

* Установленные числовые значения границ допускаемой относительной погрешности соответствуют числовым значениям расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k = 2$.

5.6 Контроль показателей качества результатов анализа

Контроль показателей качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение контроля стабильности результатов измерений с учетом требований [1, раздел 6] и [3].

5.7 Оформление результатов измерений

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025, при этом протокол испытаний должен содержать ссылку на настоящий стандарт с указанием метода определения.

Результаты измерений содержания ЛГС X, мг/дм^3, представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего стандарта)

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ либо } \overline{X} \pm U, \quad (4)$$

где $\overline{X}$ — результат измерений, полученный в соответствии с процедурами по 5.3 и 5.4;

Δ — абсолютная погрешность измерений содержания ЛГС, мг/дм^3, рассчитываемая по формуле

$$\Delta = 0{,}01\ \delta\overline{X},$$

где δ — относительная погрешность измерения содержания ЛГС по таблице 1, %;

$$U = 0{,}01U_{\text{отн}}\ \overline{X},$$

где $U_{\text{отн}}$ — расширенная неопределенность (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k = 2$ по таблице 1.

Допускается результат измерений представлять в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_{\text{лаб}},\ \text{мг/дм}^3, \qquad (5)$$

при условии $\Delta_{\text{лаб}} < \Delta$, где $\Delta_{\text{лаб}}$ — значение показателя точности измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений), установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений;

$$\overline{X} \pm U_{\text{лаб}},\ \text{мг/дм}^3, \qquad (6)$$

при условии $U_{\text{лаб}} < U$, где $U_{\text{лаб}}$ — значение расширенной неопределенности, установленное при реализации настоящего метода в лаборатории с учетом [4] или [5] и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений в лаборатории.

6 Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, четыреххлористого углерода, тетрахлорэтана, тетрахлорэтилена, трихлорэтилена, бромоформа, дибромхлорметана, бромдихлорметана газожидкостной хроматографией равновесной паровой фазы

Метод предназначен для определения массовой концентрации следующих ЛГС:
хлороформа от 0,0006 до 0,025 мг/дм^3;
1,2-дихлорэтана от 0,001 до 0,020 мг/дм^3;
четыреххлористого углерода от 0,0006 до 0,025 мг/дм^3;
тетрахлорэтана от 0,008 до 0,025 мг/дм^3;
тетрахлорэтилена от 0,0006 до 0,025 мг/дм^3;
трихлорэтилена от 0,0015 до 0,025 мг/дм^3;
бромоформа от 0,0010 до 0,045 мг/дм^3;
дибромхлорметана от 0,0010 до 0,040 мг/дм^3;
бромдихлорметана от 0,0008 до 0,035 мг/дм^3.

Верхняя граница диапазона измерений ЛГС может быть увеличена в 10 раз разбавлением пробы без потери точности.

Метод основан на получении равновесной паровой фазы в закрытом сосуде из пробы воды, разделении ее компонентов на хроматографической колонке, фиксировании последовательно выходящих ЛГС детектором электронного захвата, идентификации их по времени удерживания и расчете массовой концентрации.

Мешающие влияния могут быть обусловлены загрязнением воздуха лаборатории, посуды, реактивов. Процедуры по уменьшению загрязнений приведены в 4.3, 5.2.1 и 6.3.1.

6.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы — по 5.1 со следующими дополнениями:

отбор и дозирование равновесной паровой фазы осуществляют с помощью газового шприца вместимостью 2—5 см^3.

Примечание — Допускается применять медицинский шприц типа «Рекорд»;

колбы мерные 2-100-2 по ГОСТ 1770;

стеклянная емкость для газовой экстракции вместимостью 150 см^3 с пробкой типа «пенициллиновой» и завинчивающейся (или обжимной) крышкой с резиновой прокладкой;

стеклянная емкость с притертой пробкой для хранения реагентной воды;

электрическая муфельная печь любого типа с температурой нагрева до (900 ± 10) °С;

термометр стеклянный ртутный электроконтактный типа ТПК, с диапазоном измерений температуры от 0 °С до 300 °С и с ценой деления 5 °С по ГОСТ 9871;

шкаф сушильно-стерилизационный ШСС-80п с температурой нагрева от 50 °С до 200 °С;

реагентная вода — вода, в которой содержание определяемых ЛГС не более 10 % нижнего значения массовой концентрации, определяемой данным методом;

натрий хлористый по ГОСТ 4233;
этиленгликоль по ГОСТ 10164.

6.2 Порядок подготовки к проведению измерений

6.2.1 Подготовка стеклянной посуды — по 5.2.1.

6.2.2 Шприцы моют этиловым спиртом, сушат в токе инертного газа и оценивают их чистоту по анализу инертного газа из шприца. При необходимости операцию повторяют.

6.2.3 Приготовление реактивов

6.2.3.1 Хлористый натрий перед использованием прокаливают при температуре 400 °С в течение 4 ч.

6.2.3.2 Получение реагентной воды

Реагентная вода может быть получена кипячением дистиллированной воды в течение 1 ч с одновременным барботированием через нее инертного газа со скоростью от 100 до 150 $см^3$/мин. Воду хранят в закрытой стеклянной емкости с притертой пробкой. Вода считается пригодной, если она соответствует 6.1. В противном случае процедуру подготовки воды повторяют. Для получения реагентной воды можно использовать систему очистки воды (например, Milipore Q) и другие способы подготовки реагентной воды, обеспечивающие достижение ее необходимого качества по 6.1.

6.2.4 ГСО ЛГС и растворитель, смешивающийся с водой для приготовления исходных растворов (например, этиленгликоль, метанол, этанол) перед применением выдерживают не менее 1 ч в помещении, где готовят растворы.

6.2.5 Приготовление исходных растворов ЛГС — по 5.2.4 с учетом 6.2.4. Рекомендуемая процедура приготовления растворов — по таблице Б.2 (приложение Б). Исходные растворы ЛГС хранят в темном месте при температуре 4 °С в герметичных емкостях с минимальным газовым объемом, срок хранения растворов — не более 1 мес.

6.2.6 Приготовление промежуточных растворов

Промежуточные растворы готовят в день проведения анализа путем разбавления исходных растворов реагентной водой. Рекомендуемая процедура приготовления промежуточных растворов приведена в таблице Б.2 (приложение Б).

6.2.7 Приготовление градуировочных растворов ЛГС

Градуировочные растворы готовят перед анализом разбавлением промежуточных растворов (см. 6.2.6) реагентной водой (см. 6.2.3.2). Готовят 5 градуировочных растворов разных массовых концентраций в линейном диапазоне измерений ЛГС. Рекомендуемая процедура приготовления градуировочных растворов приведена в таблице Б.2 (приложение Б).

6.2.8 Градуировка

Градуировку хроматографической системы проводят по градуировочным растворам, приготовленным в соответствии с 6.2.7 в линейном диапазоне детектора с построением градуировочной характеристики.

6.2.8.1 Построение градуировочной характеристики

Для построения градуировочной характеристики используют 5 градуировочных растворов в линейном диапазоне измерений. Каждый раствор анализируют с использованием всей процедуры подготовки пробы к анализу по 6.3.2 не менее двух раз в порядке возрастания массовых концентраций.

Используя программное обеспечение к прибору или компьютерные программы, предназначенные для обработки хроматографических данных, строят градуировочные характеристики для каждого ЛГС, проходящие через начало координат, в виде зависимости значений площадей (высот) пиков на хроматограмме от массовой концентрации ЛГС (в мг/$дм^3$) в градуировочном растворе. Градуировочную характеристику используют при вычислении результатов анализа.

Построение градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в месяц, а также при замене хроматографической колонки, изменении условий хроматографического разделения и при систематическом получении неудовлетворительных результатов контроля, выполненного в соответствии с 5.6.

ЛГС идентифицируют по абсолютным временам удерживания и устанавливают соответствующие времена удерживания, которые используют для идентификации ЛГС в анализируемых пробах воды.

Пример хроматограммы приведен в приложении Е.

6.2.8.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляют перед началом работы по результатам анализа одного из градуировочных растворов с использованием всей процедуры подготовки пробы к анализу по 6.3.2.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если расхождение между заданным и измеренным значениями массовых концентраций ЛГС относительно заданного значения не превышает допускаемого расхождения 15 %.

В случае превышения допускаемых расхождений выясняют причины и проводят повторную градуировку, используя свежеприготовленные градуировочные растворы.

6.3 Порядок проведения измерений

6.3.1 Анализ холостой пробы

Перед анализом исследуемых проб воды проводят анализ холостой пробы по 6.3.2, где вместо анализируемой воды берут реагентную воду.

Если массовая концентрация ЛГС в холостой пробе более 10 % нижнего значения массовой концентрации, то проверяют последовательно все стадии анализа.

6.3.2 Анализ пробы исследуемой воды

В емкость для газовой экстракции помещают 25 г хлорида натрия и 100 см^3 пробы исследуемой воды. Емкость быстро закрывают пробкой типа «пенициллиновой» и навинчивающейся крышкой с отверстием для отбора, встряхивают и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 70 °С в течение 30 мин. Затем шприцем через пробку отбирают 0,5 см^3 равновесной паровой фазы и вводят в хроматограф. При этом температура шприца должна быть близкой к температуре равновесной паровой фазы. Анализ проводят при условиях хроматографирования по 5.2.8. Пробу хроматографируют не менее двух раз.

Примечания

1 Объем емкости для газовой экстракции, объем пробы, количество хлорида натрия, время и температура термостатирования, объем равновесной паровой фазы, взятой для анализа, могут отличаться от указанных, но должны быть постоянными.

2 Допускается использовать автоматизированные блоки подготовки и ввода равновесной фазы.

3 Если концентрация ЛГС в пробе исследуемой воды более 80 % верхнего значения градуировочной характеристики, берут меньший объем пробы и доводят реагентной водой до принятого объема или уменьшают объем вводимой паровой фазы. Все изменения учитывают при обработке результатов анализа.

4 Повышение фона детектора при вводе влажных проб устраняют продувкой колонки газом-носителем в течение 1 ч при температуре колонки выше рабочей температуры на 50 °С—60 °С.

Измеряют площадь (высоту) пика для каждого ЛГС.

Идентификация пиков ЛГС — по 5.2.9.

6.4 Обработка результатов измерений

6.4.1 Массовую концентрацию ЛГС в пробе исследуемой воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot V_ж \cdot V_г}{V_{ж1} V_{г1}}, \qquad (7)$$

где C — массовая концентрация ЛГС в пробе, найденная по градуировочной характеристике, мг/дм^3;

$V_ж$ — объем пробы воды, используемый для получения равновесного пара при построении градуировочной характеристики, см^3;

$V_г$ — объем паровой фазы, вводимый в хроматограф при построении градуировочной характеристики, см^3;

$V_{ж1}$ — объем пробы исследуемой воды, используемый для анализа, см^3;

$V_{г1}$ — объем паровой фазы, вводимый в хроматограф при анализе, см^3.

6.4.2 Проверку приемлемости результатов измерений X_1 и X_2, полученных в условиях повторяемости, проводят по 5.4.5, при этом значение предела повторяемости r — по таблице 2.

Примечание — Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят по 5.4.5, при этом значения предела воспроизводимости R — по таблице 2.

6.5 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 2, при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

Таблица 2

Наименование ЛГС	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений при вероятности P = 0,95) r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученных в условиях воспроизводимости при вероятности P = 0,95) R, %	Показатель точности (границы* допускаемой относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95) ± δ, %
Хлороформ	от 0,0006 до 0,025 включ.	69	69	50
1,2-дихлорэтан	от 0,001 до 0,020 включ.	64	64	47
Четыреххлористый углерод	от 0,0006 до 0,0015 включ. св.0,0015 до 0,025 включ.	58 47	58 47	43 35
Тетрахлорэтан	от 0,008 до 0,025 включ.	58	58	44
Тетрахлорэтилен	от 0,0006 до 0,025 включ.	55	55	42
Трихлорэтилен	от 0,0015 до 0,025 включ.	42	42	32
Бромоформ	от 0,0010 до 0,045 включ.	58	58	44
Дибромхлорметан	от 0,0010 до 0,040 включ.	58	58	43
Бромдихлорметан	от 0,0008 до 0,035 включ.	33	33	25

* Установленные числовые значения границ допускаемой относительной погрешности соответствуют числовым значениям расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата k = 2.

6.6 Контроль показателей качества результатов анализа — по 5.6.

6.7 Оформление результатов анализа — по 5.7, при этом значение относительной погрешности (расширенной неопределенности) измерений массовой концентрации ЛГС — по таблице 2.

Приложение А
(справочное)

Физико-химические свойства определяемых летучих галогенорганических соединений

А.1 Летучие галогенорганические соединения (ЛГС) — главным образом хлорированные и бромированные неароматические углеводороды, содержащие от одного до шести атомов углерода, с температурой кипения от 20 °С до 180 °С при атмосферном давлении.

А.2 Физико-химические свойства некоторых ЛГС приведены в таблице А.1.

Таблица А.1

Наименование ЛГС	Формула	Молекулярная масса	Температура кипения, °С	Плотность, г/см^3	Растворимость в воде, г/дм^3	Содержание галогенов по массе, %	
						Cl	Br
Хлороформ (трихлорметан)	$CHCl_3$	119,38	61,2	1,49	7,3	89,0	—
1,1-Дихлорэтилен	$CCl_2 = CH_2$	96,94	37,0	1,22	0,4	73,2	—
1,2-Дихлорэтан	CH_2ClCH_2Cl	98,97	83,5	1,25	8,7	71,6	—
Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан)	CCl_4	153,82	76,6	1,59	1,16	92,2	—
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	$CHCl_2CHCl_2$	167,85	145,1	1,59	2,9	84,5	—
Тетрахлорэтилен	$CCl_2 = CCl_2$	165,83	121,2	1,62	0,1	85,6	—
Бромоформ (трибромметан)	$CHBr_3$	252,75	145,5	2,89	3,0	—	94,8
Дибромхлорметан	$CHBr_2Cl$	208,29	120	2,45	—	17,0	76,7
Бромдихлорметан	$CHBrCl_2$	163,83	90,1	2,00	—	43,3	48,8
Трихлорэтилен	$CCl_2 = CHCl$	131,40	86,9	1,46	1,1	81,0	—

Приложение Б
(справочное)

Приготовление градуировочных растворов ЛГС

Б.1 Приготовление исходного раствора ЛГС: в мерную колбу вместимостью 25 см^3 добавляют 2 см^3 *н*-гексана, вносят 25 мг основного вещества ЛГС и доводят *н*-гексаном до метки. Массовая концентрация определяемого ЛГС в исходном растворе составляет 1000 мг/дм^3.

Из исходного раствора готовят промежуточный раствор, содержащий одно или несколько ЛГС.

Пример приготовления промежуточных и градуировочных растворов ЛГС для метода 1 приведен в таблице Б.1.

Таблица Б.1

Показатель	Промежуточный раствор*		Градуировочный раствор**	
	Объем исходного раствора, см^3	Массовая концентрация, мг/дм^3	Объем промежуточного раствора, см^3	Массовая концентрация, мг/дм^3
Хлороформ	0,2	8,0	1,5	0,12
1,1-Дихлорэтилен	2,5	100		1,5
1,2-Дихлорэтан	1	40		0,6
Четыреххлористый углерод	0,02	0,8		0,012
Тетрахлорэтилен	0,05	2,0		0,03
Трихлорэтилен	0,12	4,8		0,072
Бромоформ	0,3	12		0,18
Дибромхлорметан	0,125	5		0,075
Бромдихлорметан	0,08	3,2		0,048

* Объем промежуточного раствора 25 см^3.
** Объем градуировочного раствора 100 см^3.

Б.2 Пример приготовления смешанных градуировочных растворов ЛГС для метода 2 приведен в таблице Б.2

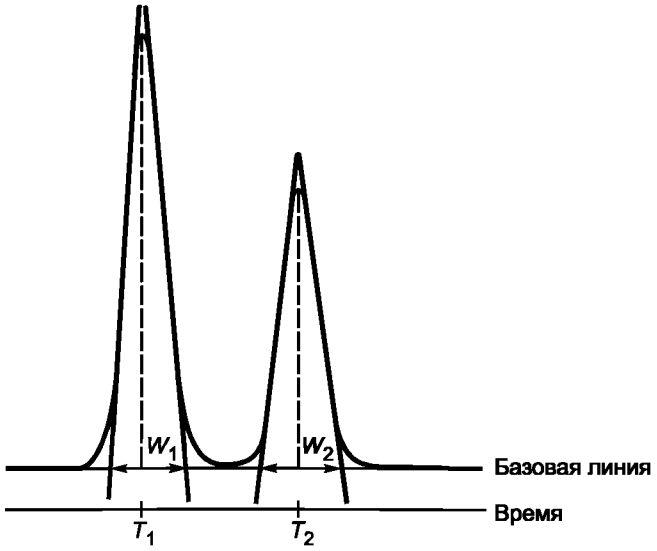
Таблица Б.2

Наименование ЛГС	Исходный смешанный раствор*		Промежуточный смешанный раствор**		Градуировочный смешанный раствор**	
	Объем ГСО ЛГС, мм^3	Массовая концентрация, мг/дм^3	Объем исходного смешанного раствора, мм^3	Массовая концентрация, мг/дм^3	Объем промежуточного смешанного раствора, см^3	Массовая концентрация, мг/дм^3
Хлороформ	10	1500	4	0,06	2,5	0,0015
Тетрахлорэтан	5	800		0,032		0,0008
1,2-Дихлорэтан	20	2500		0,1		0,0025
Четыреххлористый углерод	1	160		0,0064		0,00015
Тетрахлорэтилен	3	500		0,02		0,0005
Трихлорэтилен	8,6	1256		0,05		0,00125
Бромоформ	$25 \cdot 10^5$	2500		0,10		0,0026
Дибромхлорметан	$7,5 \cdot 10^5$	750		0,030		0,00076
Бромдихлорметан	$7,5 \cdot 10^5$	750		0,033		0,00083

* Растворитель — этиленгликоль, объем раствора 10 см^3.
** Растворитель — реагентная вода, объем раствора 100 см^3.

Приложение В
(обязательное)

Расчет коэффициента разделения хроматографических пиков



$$R = \frac{2(T_2 - T_1)}{W_1 + W_2}$$

R — коэффициент разделения; T_1 — время удерживания первого пика; T_2 — время удерживания второго пика; W_1 — величина отрезка на базовой линии, ограниченного касательными к переднему и заднему фронтам первого пика; W_2 — величина отрезка на базовой линии, ограниченного касательными к переднему и заднему фронтам второго пика

Рисунок В.1

Приложение Г
(обязательное)

Определение коэффициента извлечения ЛГС из пробы воды

Г.1 Коэффициент извлечения $К_{изв}$ зависит от процедуры эксперимента и типа исследуемой воды.

Г.2 Для определения коэффициента извлечения ЛГС применяют реальную пробу, приготовленную по 5.3.2 и реальную пробу с добавкой ЛГС (проба с добавкой). Пробы с добавкой ЛГС готовят в соответствии с Д.2.1 (приложение Д). Пробы анализируют по 5.3.2.

Массовую концентрацию ЛГС в пробе воды С, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{A \cdot V_1}{V_2 \cdot V_3}, \qquad (Г.1)$$

где A — масса ЛГС, найденная по градуировочной характеристике, мг;

V_1 — общий объем экстракта пробы, см^3;

V_2 — объем экстракта, введенный в хроматограф, см^3;

V_3 — объем пробы воды, используемый для экстракции ЛГС, см^3.

Г.3 Коэффициент извлечения $К_{изв.}$, %, рассчитывают по формуле

$$К_{изв} = \frac{|C - C_{пр}|}{C_{доб}} \cdot 100, \qquad (Г.2)$$

где C — массовая концентрация ЛГС в пробе с добавкой, мг/дм^3;

$С_{пр}$ — массовая концентрация ЛГС в реальной пробе, мг/дм^3;

$С_{доб}$ — массовая концентрация добавки ЛГС, мг/дм^3.

Г.4 Рассчитанные значения $К_{изв}$ должны быть близки к указанным в таблице Г.1. Если расхождение превышает 15 %, определение повторяют. При получении воспроизводимых результатов определения найденное значение $К_{изв}$ используют в расчетах массовой концентрации ЛГС.

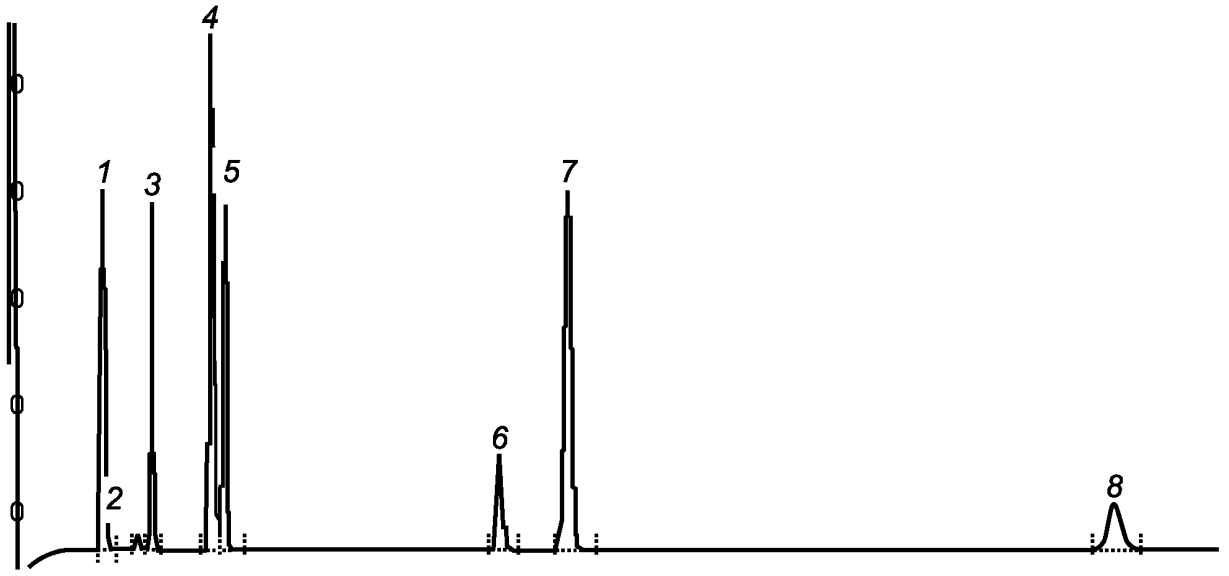
Таблица Г.1

Наименование ЛГС	Коэффициент извлечения $К_{изв}$ %
Хлороформ	60
1,2-Дихлорэтан	50
Четыреххлористый углерод	90
Трихлорэтилен	70
Тетрахлорэтилен	50
1,1-Дихлорэтилен	90
Дибромхлорметан	70
Бромдихлорметан	75
Бромоформ	80

Г.5 Определение $К_{изв}$ проводят после ремонта хроматографа, при замене реактивов и ГСО ЛГС.

Приложение Д
(справочное)

Пример хроматограммы градуировочного раствора ЛГС



Хроматографирование проведено на кварцевой капиллярной колонке длиной 25 м, внутренним диаметром 0,32 мм, с неподвижной жидкой фазой SE-54 при толщине пленки фазы 1 мкм.

1 — хлороформ; *2* — 1,2-дихлорэтан; *3* — четыреххлористый углерод; *4* — трихлорэтилен; *5* — бромдихлорэтан; *6* — дибромхлорметан; *7* — тетрахлорэтилен; *8* — бромоформ.

Рисунок Д.1 — Пример хроматограммы градуировочного раствора ЛГС

Библиография

[1]* Международный стандарт ISO 5725-6:1994*	Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6. Use in practice of accuracy values (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике).
[2] Рекомендация МИ 2881—2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа, ФГУП «УНИИМ», г. Екатеринбург, 2004 г.
[3] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.
[4]	Руководство ЕВРОХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях». 2-е издание, 2000, пер. с англ. — СПб, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002 г.
[5] Рекомендации по стандартизации Р 50.1.060—2006**	Государственная система обеспечения единства измерений. Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений.

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике». До принятия межгосударственного стандарта используют аналогичные национальные стандарты, если они идентичны международному стандарту ISO 5725-6:1994.

** Действуют в Российской Федерации.

УДК 63.6:543.3:006.354	МКС 13.060.50	Н09	ТН ВЭД 220100000 220110000	NEQ

Ключевые слова: вода питьевая, летучие галогенорганические соединения, анализ, хроматография, равновесная газовая фаза, экстракция, испытания

Редактор *Д.М. Кульчицкий*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 27.09.2013. Подписано в печать 15.10.2013. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,90. Тираж 143 экз. Зак. 1171.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru