МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.482-2012

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЛЕТУЧИХ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДАХ

Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара

Ростов-на-Дону

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

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

3 СОГЛАСОВАН с ФГБУ «НПО «Тайфун» 11.04.2012
и УМЗА Росгидромета 05.05.2012

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 10.05.2012

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики измерений № 482.01.00175-2011 от 15.12.2011

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.482-2012 от 31.05.2012

7 ВЗАМЕН РД 52.24.482-95 Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации летучих хлорзамещенных углеводородов в водах газохроматографическим методом

©, Росгидромет, ФГБУ «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 6
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 6
4.2 Реактивы и материалы 8
5 Метод измерений 9
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 10
7 Требования к квалификации операторов 10
8 Требования к условиям измерений 11
9 Подготовка к выполнению измерений 11
9.1 Отбор и хранение проб 11
9.2 Приготовление растворов и реактивов 12
9.3 Подготовка флаконов для АРП 13
9.4 Подготовка хроматографических колонок 14
9.5 Подготовка хроматографа 14
9.6 Подготовка устройства для ввода пробы в хроматограф 16
9.7 Приготовление градуировочных растворов 16
9.8 Приготовление градуировочных образцов 19
10 Порядок выполнения измерений 21
10.1 Выполнение холостого опыта 21
10.2 Выполнение измерений по варианту 1 21
10.3 Выполнение измерений по варианту 2 22
10.4 Выполнение измерений по варианту 3 23
10.5 Мешающие влияния и их устранение 24
11 Обработка результатов измерений 24
12 Оформление результатов измерений 25
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 25
13.1 Общие положения 25
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 26
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 26
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 28
Приложение А (обязательное) Методика приготовления аттестованных смесей для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации ЛХУ газохроматографическим методом 29
Приложение Б (справочное) Примеры хроматограмм градуировочных образцов 38

Введение

Летучие хлорзамещенные углеводороды (далее - ЛХУ) – производные алифатических и ароматических углеводородов (ди-, три-, и тетрахлорметаны, 1,2-дихлорэтан, три- и тетрахлорэтилены, хлорбензол, хлортолуол, хлорвинил, хлорэтан) – широко используются в качестве продуктов органического синтеза, в производстве лаков, красок, искусственных волокон, лекарственных препаратов, резинотехнических изделий, инсектицидов, антибиотиков, хладоагентов, пластмасс, поливинилхлоридных смол, парфюмерии, в нефте- и коксохимии, а также как растворители жиров, масел, природных смол и др. Со сточными водами этих производств и атмосферными осадками они могут поступать в водные объекты.

ЛХУ образуются также при взаимодействии активного хлора с органическими соединениями природного (гуминовые и фульвокислоты, белки, аминокислоты, углеводы, полисахариды и др.) и антропогенного происхождения (высокомолекулярные полимеры – коагулянты). Некоторые ЛХУ практически всегда присутствуют в водопроводной воде, подвергнутой хлорированию: дихлорметан, трихлорметан, тетрахлорметан, дибромхлорметан, бромдихлорметан, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен.

В загрязненных водных объектах концентрация отдельных ЛХУ может достигать десятков и даже сотен микрограммов в кубическом дециметре в зависимости от времени года, достигая максимума зимой. В теплый период концентрация уменьшается за счет активного улетучивания ЛХУ в атмосферу.

Большая часть ЛХУ являются опасными для человека и гидробионтов из-за токсичности, мутагенных и канцерогенных свойств, поэтому их содержание в воде нормируется. Значения предельно допустимых концентраций (ПДК) ЛХУ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения ПДК и класс опасности ЛХУ для водных объектов

Наименование ЛХУ	Знаения ПДК, мг/дм^3, и класс опасности (в скобках) для водных объектов	
	рыбохозяйственного значения	хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
Хлорвинил	0,000008 (I)	0,005^к (I)
Хлорэтан	-	0,2 (IV)
Дихлорметан	9,4 (IV)	0,02^к (I)
Трихлорметан	0,005 (I)	0,06^к (I)
1,2-дихлорэтан	0,1 (III)	0,003^к (I)
Тетрахлорметан	0,001 (II)	0,002^к (I)
Трихлорэтилен	0,01 (IV)	0,06 (II)
Тетрахлорэтилен	0,16 (III)	0,005^к (I)
Хлорбензол	0,001 (III)	0,02 (III)
2-хлортолуол	-	0,2 (III)
^{к} - канцерогены		

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЛЕТУЧИХ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДАХ

Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара

Дата введения – 2012-07-10

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации ЛХУ (хлорвинил, хлорэтан, ди-, три-, тетрахлорметаны, 1,2-дихлорэтан, три-, тетрахлорэтилены, хлорбензол, 2-хлортолуол) 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 ЛХУ, мкг/дм^3, при использовании пламенно-ионизационнго детектора (ПИД) и электронозахватного детектора (ЭЗД)

Наименование ЛХУ	Диапазоны измерений массовых концентраций ЛХУ, мкг/дм^3		
	при использовании ПИД		при использовании ЭЗД
	АРП без концентрирования пробы (вариант 1)	АРП с предварительным концентрированием пробы (вариант 2)	АРП без концентрирования пробы (вариант 3)
Хлорвинил	От 10 до 60 включ.	—	—
Хлорэтан	От 5,0 до 30 включ.	—	—
Дихлорметан	От 20 до 200 включ.	От 3,0 до 50 включ.	От 9,0 до 100 включ.
Трихлорметан	От 15 до 200 включ.	От 3,0 до 50 включ.	От 0,5 до 15 включ.
1,2-дихлорэтан	От 20 до 200 включ.	От 1,5 до 30,0 включ.	От 9,0 до 100 включ.
Тетрахлорметан	От 14 до 200 включ.	От 10 до 150 включ.	От 0,15 до 10 включ.
Трихлорэтилен	От 10 до 200 включ.	От 2,0 до 60 включ.	От 0,30 до 10 включ.
Тетрахлорэтилен	От 10 до 200 включ.	От 2,0 до 60 включ.	От 0,20 до 10 включ.
Хлорбензол	От 6,0 до 100 включ.	От 0,3 до 20 включ.	—
2-хлортолуол	От 5,0 до 100 включ.	От 0,3 до 20 включ.	—

1.2 Допускается выполнение измерений в пробах воды с массовой концентрацией ЛХУ, превышающей верхний предел указанных в таблице 2 диапазонов концентраций при уменьшении объема вводимой в испаритель хроматографа аликвоты равновесного пара согласно 10.2; 10.4.

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 ССБТ. 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 ЛХУ, 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.

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

Наименование ЛХУ	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
Хлорвинил	От 10 до 60 включ.	0,5+0,029·X	0,073·X	0,076·X	0,16·X
Хлорэтан	От 5,0 до 10 включ.	0,073·X	0,067·X	0,091·X	0,14·X
	Св.10 до 30 включ.	0,051·X	0,067·X	0,091·X	0,14·X
Дихлорметан	От 20 до 100 включ.	0,2+0,012·X	1+0,006·X	0,3+0,041·X	2+0,040·X
Трихлорметан	От 15 до 70 включ.	0,4+0,008·X	0,050·X	0,4+0,042·X	-0,4+0,12·X
	Св. 70 до 200 включ.	0,4+0,008·X	0,050·X	0,4+0,042·X	5+0,026·X
1,2-дихлорэтан	От 20 до 100 включ.	0,3+0,009·X	0,8+0,025·X	0,6+0,039·X	2+0,066·X
	Св. 100 до 200 включ.	0,3+0,009·X	0,035·X	0,6+0,039·X	0,084·X
Тетрахлорметан	От 14 до 60 включ.	0,8+0,011·X	0,2+0,064·X	0,21·X	0,30·X
	От 60 до 110 включ.	0,8+0,011·X	0,2+0,064·X	0,13·X	0,22·X
	Св. 110 до 200 включ.	0,8+0,011·X	0,067·X	0,13·X	0,22·X
Трихлорэтилен	От 10 до 110 включ.	0,8+0,020·X	0,1+0,052·X	3+0,030·X	5+0,048·X
	Св. 110 до 200 включ.	0,8+0,020·X	0,053·X	3+0,030·X	5+0,048·X
Тетрахлорэтилен	От 10 до 200 включ.	0,8+0,018·X	0,8+0,019·X	0,9+0,040·X	2+0,054·X
Хлорбензол	От 6,0 до 60 включ.	0,2+0,029·X	0,7+0,036·X	0,7+0,038·X	2,6+0,041·X
	Св. 60 до 100 включ.	0,2+0,029·X	0,053·X	0,7+0,038·X	2,6+0,041·X
2-хлортолуол	От 5,0 до 100 включ.	0,1+0,028·X	0,5+0,032·X	0,3+0,047·X	1,2+0,078·X

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

Наименование ЛХУ	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
Дихлорметан	От 3,0 до 30 включ.	0,045·X	0,6+0,019·X	0,23·X	0,9+0,22·X
	Св. 30 до 50 включ.	0,045·X	0,11·X	0,091·X	0,9+0,22·X
Трихлорметан	От 3,0 до 50 включ.	0,057·X	0,12·X	0,5+0,075·X	0,24·X
1,2-дихлорэтан	От 1,5 до 15 включ.	0,056·X	0,1+0,064·X	0,11·X	0,26·X
	Св. 15 до 30 включ.	-0,05+0,056·X	0,12·X	0,19·X	0,37·X
Тетрахлорметан	От 10 до 150 включ.	0,083·X	1+0,078·X	0,6+0,053·X	2+0,14·X
Трихлорэтилен	От 2,0 до 12 включ.	0,058·X	0,14·X	0,092·X	0,30·X
	Св. 12 до 60 включ.	0,058·X	0,14·X	0,13·X	0,26·X
Тетрахлорэтилен	От 2,0 до 60 включ.	0,3+0,047·X	0,16·X	0,14·X	0,26·X
Хлорбензол	От 0,3 до 2,0 включ.	0,083·X	0,02+0,11·X	0,16·X	0,56·X
	Св. 2,0 до 20 включ.	0,083·X	0,02+0,11·X	0,19·X	0,35·X
2-хлортолуол	От 0,3 до 4,0 включ.	0,01+0,079·X	0,01+0,12·X	0,11·X	0,36·X
	Св. 4,0 до 20 включ.	0,01+0,079·X	0,01+0,12·X	0,23·X	0,40·X

Таблица 5 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95 по варианту 3 (АРП / ЭЗД без концентрирования)

Наименование ЛХУ	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
Дихлорметан	От 9,0 до 25 включ.	-0,1+0,064·X	0,2+0,059·X	0,30·X	0,44·X
	Св. 25 до 100 включ.	-0,1+0,064·X	0,2+0,059·X	0,12·X	0,18·X
Трихлорметан	От 0,5 до 6,0 включ.	0,06+0,098·X	0,11+0,058·X	0,14+0,057·X	0,31+0,12·X
	Св. 6,0 до 15 включ.	0,11·X	0,11+0,058·X	0,14+0,057·X	0,31+0,12·X
1,2-дихлорэтан	От 9,0 до 23 включ.	0,053·X	0,4+0,048·X	0,36·X	0,50·X
	Св. 23 до 100 включ.	0,053·X	0,4+0,048·X	0,13·X	0,19·X
Тетрахлорметан	От 0,15 до 10 включ.	0,16·X	0,01+0,11·X	0,01+0,077·X	0,02+0,23·X
Трихлорэтилен	От 0,30 до 10 включ.	0,01+0,094·X	0,02+0,094·X	0,12·X	0,03+0,22·X
Тетрахлорэтилен	От 0,20 до 10 включ.	0,13·X	0,01+0,12·X	-0,02+0,20·X	0,38·X

В таблице 6 приведены пределы обнаружения ЛХУ в водах газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара.

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

Наименование ЛХУ	Пределы обнаружения ЛХУ, мкг/дм^3		
	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Хлорвинил	5	-	-
Хлорэтан	2	-	-
Дихлорметан	10	1	7
Трихлорметан	8	1	0,3
1,2-дихлорэтан	10	0,7	7
Тетрахлорметан	10	7	0,07
Трихлорэтилен	8	1	0,2
Тетрахлорэтилен	5	1	0,1
Хлорбензол	3	0,2	-
2-хлортолуол	3	0,2	-

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 электронозахватным детекторами.

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

4.1.3 Государственный стандартный образец состава дихлорметана (метиленхлорида) с массовой долей основного вещества не менее 99,9 % ГСО 3306-85.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава хлороформа (трихлорметана) с массовой долей основного вещества не менее 99,88 % ГСО 7288-96.

4.1.5 Государственный стандартный образец состава 1,2 дихлор-этана с массовой долей основного вещества не менее 99,6 % ГСО 7332-96.

4.1.6 Государственный стандартный образец состава тетрахлорметана с массовой долей основного вещества не менее 99,88% ГСО 7213-95.

4.1.7 Государственный стандартный образец состава тетрахлорэтилена с массовой долей основного вещества не менее 99 % ГСО 7212-95.

4.1.8 Государственный стандартный образец состава хлорбензола с массовой долей основного вещества не менее 99,3 % ГСО 7142-95.

4.1.9 Секундомер по ТУ 25.1894.003-90.

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

4.1.11 Микрошприцы МШ-1М по ТУ 2-833-105-90 вместимостью 1 $мм^3$ – 2 шт.

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

4.1.13 Микрошприцы компании «Hamilton» вместимостью: 25 $мм^3$ – 1 шт., 50 $мм^3$ – 1 шт., 100 $мм^3$ – 1 шт., 250 $мм^3$ – 1 шт.

4.1.14 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.

4.1.15 Пипетка градуированная 1-го класса точности, исполнения 1 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 0,5 $см^3$ – 1 шт.

4.1.16 Пипетки градуированные 2-го класса точности, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ – 3 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: 25 $см^3$ – 1 шт., 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 с притертыми пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 15 $см^3$ – 6 шт.

4.1.21 Пробирки градуированные исполнения 1 (конические) вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 1770-74 – 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 номинальной вместимостью 250 или 450 $см^3$ по ГОСТ 9147-80.

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

4.1.26 Колонка хроматографическая стеклянная с внутренним диаметром 2 – 3 мм и длиной 3 м. нормативные документы?

4.1.27 Кварцевая капиллярная колонка с привитой фазой 5 % фенилметилполисилоксана (типа 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 DB-FFAP (или Carbowax 20 M) длиной 30 м, диаметром 0,33 $мм^3$, с толщиной пленки неподвижной фазы от 0,25 до 0,52 мкм.

4.1.28 Блок-дозатор равновесного пара (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 ЛХУ, включающие круглодонные колбы тип, исполнение вместимостью 500 см^3, изгибы И∠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 АИ0 с конусами керна и 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 Шкаф сушильный с рабочим диапазоном температур от 50 °С до 250 °С.

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

4.1.42 Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.

4.1.43 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 Хлорэтан, раствор в метаноле 1000±5 мкг/см^3, кат. номер 4-0015, фирма SUPELCO.

4.2.2 Винилхлорид (хлорвинил), раствор в метаноле 2000±10 мкг/см^3 кат. номер 500976, фирма SUPELCO.

4.2.3 Дихлорметан (метиленхлорид) по ТУ 2631-019-44493179-98, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.4 Трихлорметан (хлороформ) по ТУ 2412-017-04683480-2001, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.5 1,2-дихлорэтан по ТУ 2631-007-45579693, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.6 Тетрахлорметан (углерод четырёххлористый) по ГОСТ 20288-74, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.7 Трихлорэтилен по ТУ 2631-095-44493179-05, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.8 Тетрахлорэтилен по ТУ 2631-031-44493179-99, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.9 Хлорбензол по ТУ 2631-028-44493179-99, ч.д.а., с массовой долей основного вещества не менее 99,8 %.

4.2.9 2-хлортолуол импортный кат. номер 11,191-0, с массовой долей основного вещества не менее 99 %, 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 Вода природная питьевая бутилированная.

4.2.18 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.

4.2.19. Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

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

4.2.21 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 ЛХУ 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 – АРП пробы, предварительно сконцентрированной путем отгонки, с применением ПИД;

- вариант 3 - прямой АРП с применением ЭЗД без концентрирования пробы.

Качественную идентификацию ЛХУ осуществляют по временам удерживания при сравнении хроматограмм пробы и градуировочного образца. Для идентификации ЛХУ в пробах особо сложного состава используют две колонки (какие? см. 4.1.26, 4.1.27) с фазами разной полярности.

Расчет количественного содержания ЛХУ 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 ЛХУ в пробах 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, 2, 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 и освоившие 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 ЛХУ, не допускают одновременной работы с летучими органическими веществами и приготовления градуировочных растворов.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации ЛХУ 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 ЛХУ 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 ЛХУ отбирать сразу же после отбора аликвот для определения кислорода. При отборе регистрируют исходную температуру пробы воды.

9.1.2 Для определения ЛХУ по вариантам 1, 3 пробы отбирают в заранее подготовленные флаконы согласно 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 составе ДРП, объем обираемой 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 ЛХУ по варианту 2 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 (нет в 4.1 – технические характеристики или эмалированное ведро объемом не менее 12 л.), 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 2 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 (нет в 4.1). 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. Сифон опускают в ведро примерно на 2/3 высоты, конец стеклянного отрезка, через который отбирают воду, должен быть ниже дна ведра на 15-20 см. Перед отбором аликвот на анализ из сифона сливают от 150 до 200 $см^3$ воды. (Картина не ясна, может быть дать рисунок?)

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Вода, не содержащая ЛХУ. 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. Воду *используют для приготовления водных растворов изопропилового* спирта, ацетона и градуировочных образцов по варианту 1. Для измерений по вариантам 2 и 3 используют природную питьевую бутилированную воду, не содержащую ЛХУ, с минерализацией не более 0,5 $г/дм^3$.

9.2.3 Водный раствор изопропилового спирта (1:1). Смешивают равные объемы изопропилового спирта и воды, не содержащей ЛХУ (см. 9.2.1).

9.2.4 Водный раствор ацетона (1:1). Смешивают равные объемы ацетона и воды, не содержащей ЛХУ (см. 9.2.1).

9.2.5 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 для АРП

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, 3 и номинальной вместимостью 10 $см^3$ (полной вместимостью (13±1) $см^3$) для измерений по варианту 2 (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 пенициллинновых 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 ввести 3-4 раза в колонку 0,1 $см^3$ (при использовании ЭЗД) или 0,5 $см^3$ (при использовании ПИД) 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 (согласно 9.8.1.1).

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) .....240 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

Для капиллярной колонки с ПИД:

- температура испарителя.....150 °С;
- температура детектора.....180 °С;
- расход газа-носителя через колонку.....3 $см^3$/мин;
- расход водорода.....от 28 до 30 $см^3$/мин;
- расход воздуха.....от 280 до 300 $см^3$/мин;
- деление потока..... .....от 1:1 до 1:3;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца) .....240 мм/ч;
- режим программирования температуры термостата колонки: изотерма при 50 °С в течение 3 мин, затем повышение температуры со скоростью 6 °С/мин; изотерма при 140 °С в течение 4 мин;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

Для капиллярной колонки с ЭЗД:

- температура испарителя.....150 °С;
- температура детектора.....280 °С;
- расход газа-носителя через колонку (водород или азот) .....1,5 $см^3$/мин;
- деление потока..... .....от 1:5 до 1:20;
- режим программирования температуры термостата колонки: изотерма при 40 °С в течение 4 мин, затем повышение температуры со скоростью 60 °С/мин; изотерма при 100 °С в течение 5 мин;
- 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 ЛХУ, 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 Приготовление градуировочных растворов по варианту 1

9.7.1.1 Градуировочные растворы дихлорметана, 1,2-дихлорэтана, трихлорметана, тетрахлорметана, трихлорэтилена, тетрахлорэтилена, хлорбензола и 2-хлортолуола для измерений по варианту 1 готовят из аттестованной смеси АС1-ЛХУ, приготовление которой описано в приложении А.

В качестве градуировочных растворов хлорвинила и хлорэтана используют их растворы в метаноле (см. 4.2.1, 4.2.2), содержащие в 1,0 мм^3 2,00±0,01 мкг хлорвинила и (1,000±0,005) мкг хлорэтана.

При выполнении измерений с использованием колонок с сильнополярными фазами (FFAP, Carbowax 20 M) в качестве растворителя для приготовления градуировочных растворов используется водный раствор ацетона, при использовании колонок с другими фазами – водный раствор изопропилового спирта.

9.7.1.2 Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают пипеткой с одной меткой 5,0 см^3 аттестованной смеси АС1-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см^3, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более недели.

9.7.1.3 Для приготовления градуировочного раствора № 2 градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают 2,5 см^3 аттестованной смеси АС1-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см^3, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более недели

9.7.1.4 Для приготовления градуировочного раствора № 3 градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1,0 см^3 аттестованной смеси АС1-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см^3, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до мет-

ки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

9.7.1.5 Для приготовления градуировочного раствора № 4 градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 0,6 см^3 аттестованной смеси АС1-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см^3, доводят раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

9.7.1.6 Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных растворах для измерений по варианту 1 приведена в таблице 7.

Таблица 7 – Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных растворах (вариант 1)

Наименование ЛХУ	Значение массовой концентрации ЛХУ, мкг/мм^3, в градуировочном растворе			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Дихлорметан	1,336	0,668	0,267	0,160
Трихлорметан	1,186	0,593	0,237	0,142
1,2-дихлорэтан	1,253	0,627	0,251	0,150
Тетрахлорметан	0,957	0,479	0,191	0,115
Трихлорэтилен	0,878	0,439	0,176	0,105
Тетрахлорэтилен	0,975	0,488	0,195	0,117
Хлорбензол	0,442	0,221	0,0885	0,0531
2-хлортолуол	0,433	0,217	0,0866	0,0520

9.7.2 Приготовление градуировочных растворов по варианту 2

9.7.2.1 Градуировочные растворы для измерений по варианту 2 готовят из аттестованных смесей АС2-ЛХУ и АС3-ЛХУ, приготовление которых описано в приложении А.

9.7.2.2 Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают пипеткой с одной меткой 5,0 см^3 аттестованной смеси АС2-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см^3, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 2 дней.

9.7.2.3 Для приготовления градуировочного раствора № 2 отбирают пипеткой с одной меткой 5,0 см^3 аттестованной смеси АС3-ЛХУ, переносят ее в мерную колбу вместимостью 10 см^3, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают смесь, переворачивая колбу вверх-вниз. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 2 дней.

9.7.2.4 Для приготовления градуировочного раствора № 3 градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают 2,5 см^3 аттестованной смеси АС3-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см^3, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

9.7.2.5 Для приготовления градуировочного раствора № 4 градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1,0 см^3 аттестованной смеси АС3-ЛХУ, переносят ее в мерную колбу вместимостью 10 см^3, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

9.7.2.6 Для приготовления градуировочного раствора № 5 градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 0,6 см^3 аттестованной смеси АС3-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см^3, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

9.7.2.7 Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных растворах для измерений по варианту 2 приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных растворах (вариант 2)

Наименование ЛХУ	Значение массовой концентрации ЛХУ, мкг/мм^3, в градуировочном растворе				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Дихлорметан	4,008	2,405	1,202	0,481	0,289
Трихлорметан	4,450	2,373	1,187	0,475	0,285
1,2-дихлорэтан	2,506	1,253	0,627	0,251	0,150
Тетрахлорметан	11,96	9,57	4,78	1,914	1,15
Трихлорэтилен	4,393	2,050	1,025	0,410	0,246
Тетрахлорэтилен	4,875	2,600	1,300	0,520	0,312
Хлорбензол	1,106	0,443	0,221	0,089	0,0531
2-хлортолуол	1,083	0,433	0,217	0,087	0,0520

9.7.3 Приготовление градуировочных растворов по варианту 3

9.7.3.1 Градуировочные растворы для измерений по варианту 3, готовят из аттестованной смеси АС4-ЛХУ, приготовление которой описано в приложении А.

9.7.3.2 Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см^3 аттестованной смеси АС4-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см^3, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

9.7.3.3 Для приготовления градуировочного раствора № 2 градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают 2,5 см^3 аттестованной смеси АС4-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см^3, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

9.7.3.4 Для приготовления градуировочного раствора № 3 градуированной пипеткой вместимостью 1 $см^3$ отбирают 1,0 $см^3$ аттестованной смеси АС4-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз.

9.7.3.5 Для приготовления градуировочного раствора № 4 градуированной пипеткой вместимостью 1 $см^3$ отбирают 0,5 $см^3$ аттестованной смеси АС4-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

9.7.3.6 Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных растворах для измерений по варианту 3 приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Значение массовых концентраций ЛХУ в градуировочных растворах (вариант 3)

Наименование ЛХУ	Значение массовой концентрации ЛХУ, мкг/$мм^3$, в градуировочном растворе			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Дихлорметан	0,668	0,334	0,134	0,0668
Трихлорметан	0,0445	0,0222	0,00890	0,00445
1,2-дихлорэтан	0,627	0,313	0,125	0,0627
Тетрахлорметан	0,0160	0,00798	0,00319	0,00160
Трихлорэтилен	0,0293	0,0146	0,00586	0,00293
Тетрахлорэтилен	0,0163	0,00813	0,00325	0,00163

9.8 Приготовление градуировочных образцов

9.8.1 Приготовление градуировочных образцов для измерений по вариантам 1 и 3

9.8.1.1 Во флаконы полной вместимостью (43±1) $см^3$, содержащие по 11 г сульфата натрия, наливают, соответственно, (35±1) $см^3$ воды, не содержащей ЛХУ, быстрым движением поршня микрошприца, опуская кончик иглы в воду, вводят по 5 $мм^3$ градуировочных растворов (см. 9.7.1, 9.7.3) и герметизируют флакон. Каждый образец готовят дважды. Значения массовых концентраций концентрации ЛХУ в градуировочных образцах для измерений по варианту 1 и варианту 3 представлены в таблицах 10 и 11.

При необходимости одновременного определения ЛХУ с хлорвинилом и хлорэтаном, их вводят в градуировочные образцы № 2, № 3 и № 4 для измерений по варианту 1 в объеме 1,0; 0,6; 0,2 $мм^3$, соответственно, перед герметизацией флакона. Допускается приготовление отдельных образцов, содержащих только хлорвинил и хлорэтан.

Таблица 10 – Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных образцах для измерений по варианту 1 (при объеме воды 35 см^3)

Наименование ЛХУ	Значение массовой концентрации ЛХУ, мкг/мм^3, в градуировочных образцах			
	№1	№2	№3	№4
Хлорвинил	-	57,1	34,2	11,4
Хлорэтан	-	28,6	17,1	5,71
Дихлорметан	191	95	38	23
Трихлорметан	170	85	34	20
1,2-дихлорэтан	179	90	36	21
Тетрахлорметан	137	68	27	16
Трихлорэтилен	126	63	25	15
Тетрахлорэтилен	139	70	28	17
Хлорбензол	63	32	12,6	7,6
2-хлортолуол	62	31	12,4	7,4

Таблица 11 – Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных образцах для измерений по варианту 3 (при объеме воды 35 см^3)

Наименование ЛХУ	Значение массовой концентрации ЛХУ, мкг/мм^3, в градуировочных образцах			
	№1	№2	№3	№ 4
Дихлорметан	96	48	19	9,5
Трихлорметан	6,4	3,2	1,27	0,64
1,2-дихлорэтан	89	45	18	8,9
Тетрахлорметан	2,3	1,1	0,46	0,23
Трихлорэтилен	4,2	2,1	0,84	0,42
Тетрахлорэтилен	2,3	1,2	0,46	0,23

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

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

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

V_i – объем градуировочного раствора, вводимый во флакон с водой, мм^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 2

В круглодонную колбу для отгонки наливают 400 см^3 природной питьевой бутилированной воды, не содержащей ЛХУ, быстрым движением поршня микрошприца, опуская кончик иглы в воду, вводят 5

мм^3 градуировочного раствора ЛХУ и немедленно подсоединяют колбу к установке для отгонки.

Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных образцах для измерений по варианту 2 представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных образцах для измерений по варианту 2

Наименование ЛХУ	Значение массовой концентрации ЛХУ, мкг/мм^3, в градуировочных образцах				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Дихлорметан	50	30,1	15,0	6,0	3,6
Трихлорметан	56	29,7	14,8	5,9	3,6
1,2-дихлорэтан	31	15,7	7,8	3,1	1,9
Тетрахлорметан	149	120	60	23,9	14,4
Трихлорэтилен	55	25,6	12,8	5,1	3,1
Тетрахлорэтилен	61	32,5	16,2	6,5	3,9
Хлорбензол	13,8	5,5	2,8	1,11	0,66
2-хлортолуол	13,5	5,4	2,7	1,08	0,65

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, 3 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 ЛХУ (см. 9.1.1) и герметично закрывают. Выполняют АРП в соответствии с 10.2 или 10.4. Хроматограмма не должна содержать пиков, одинаковых по времени выхода с пиками определяемых ЛХУ. В противном случае следует найти и устранить причину загрязнения.

10.1.3 По варианту 2 в колбу установки для отгонки помещают 400 см^3 воды, не содержащей ЛХУ (см. 9.1.1), выполняют отгонку концентрата и АРП в соответствии 10.3. Хроматограмма не должна содержать пиков, одинаковых по временам выхода с пиками определяемых ЛХУ. В противном случае следует найти и устранить причину загрязнения.

10.2 Выполнение измерений по варианту 1

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 4 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 0,5 $см^3$, 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, а при вместимости 21 $см^3$ – от 1:1 до 1:2.

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 примерно 0,2 $см^3$.

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 соответствующего 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.

10.3 Выполнение измерений по варианту 2

10.3.1 Перед началом работы установку для отгонки (см. 4.1.32) промывают водой, не содержащей ЛХУ. К выходной трубке аллонжа 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 и переливают её в две колбы для отгонки и немедленно соединяют

элементы установок для отгонки ЛХУ. В градуированную пробирку для сбора концентрата вносят 2 см^3 воды, не содержащей ЛХУ, 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 ЛХУ закрывают, пробу осторожно перемешивают, отбирают градуированной пипеткой вместимостью 10 см^3 дважды по 7 см^3 концентрата и 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.

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

10.3.4 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 примерно 0,2 см^3.

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 Выполнение измерений по варианту 3

10.4.1 Термостатирование флаконов, отбор аликвоты равновесного пара и ввод ее в испаритель хроматографа проводят аналогично описанному в 10.2.1 и 10.2.2, за исключением объёма равновесного пара. При измерениях с использованием ЭЗД объем вводимой в испаритель аликвоты равновесного пара составляет 100 мм^3. При использовании флаконов вместимостью (43±1) см^3 деление потока устанавливают в пределах от 1:10 до 1:12, а при вместимости 21 см^3 – от 1:5 до 1:7.

10.4.2 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 примерно 20 мм^3.

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

10.4.4 Если высота того или иного пика на хроматограмме превышает верхний предел детектирования, то из другого флакона в испаритель хроматографа микрошприцем вводят меньшую аликвоту равновесного пара (от 10 до 50 мм^3), либо 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 ЛХУ, например, образцы № 3 или № 4 для измерений по варианту 1 (см. таблицу 10).

10.5 Мешающие влияния и их устранение

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

При работе с ПИД мешающее влияние могут оказывать летучие алифатические и некоторые ароматические углеводороды. При возникновении сомнений в однозначной идентификации ЛХУ следует провести измерения на колонке с фазой, имеющей другую полярность. Идентифицированными ЛХУ считаются в том случае, когда время их удерживания на обеих фазах соответствует градуировочному образцу.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Расчет массовой концентрации ЛХУ 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 ЛХУ на хроматограмме которого наиболее близка к высоте соответствующего пика на хроматограмме пробы. Если высоты пиков разных ЛХУ на хроматограмме пробы несопоставимы, для расчетов используют от 2 до 4 градуировочных образцов.

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

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

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

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

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

S_x – площадь хроматографического пика ЛХУ 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 ЛХУ 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

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

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 ЛХУ (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

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

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 погрешности при реализации, отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, 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 ЛХУ 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 (при наличии 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 – 10.4 без добавки, во вторую пробу вводится добавка ЛХУ. Для вариантов 1, 3 на месте отбора проб, сразу же после помещения пробы во флаконы, вводят по 5 мм^3 градуировочных растворов № 3 и немедленно герметизируют флакон. По варианту 2 вводят 5 мм^3 градуировочного раствора № 3 или № 4 перед отгонкой. Если ЛХУ в пробе не обнаружены, для добавки используют градуировочный раствор № 4.

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

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

где $\overline{X}'$ – среднее арифметическое значение двух результатов контрольного измерения массовой концентрации ЛХУ 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

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

где $\Delta_{лх'}$ и $\Delta_{лх}$ – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации ЛХУ 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 результатовизмерений.

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, приводящие 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 аттестованных смесей для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации ЛХУ газохроматографическим методом

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных смесей, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации ЛХУ в питьевых, природных и очищенных сточных водах газохроматографическим методом с использованием АРП.

А.2 Метрологические характеристики

А.2.1 Метрологические характеристики аттестованных смесей приведены в таблицах А.1.

Таблица А.1 – Метрологические характеристики аттестованных смесей ЛХУ

ЛХУ	Аттестованное значение массовой концентрации ЛХУ, мг/см^3 (мкг/мм^3) для смеси				Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации ЛХУ (P=0,95), мг/см^3 (мкг/мм^3) для смеси			
	АС1-ЛХУ	АС2-ЛХУ	АС3-ЛХУ	АС4-ЛХУ	АС1-ЛХУ	АС2-ЛХУ	АС3-ЛХУ	АС4-ЛХУ
Дихлорметан	2,672	8,02	4,810	1,336	±0,029	±0,14	±0,056	±0,014
Трихлорметан	2,373	8,90	4,746	0,0890	±0,033	±0,16	±0,066	±0,0016
1,2-дихлорэтан	2,506	5,012	2,506	1,253	±0,028	±0,070	±0,028	±0,014
Тетрахлорметан	1,914	23,92	19,14	0,0319	±0,033	±0,42	±0,33	±0,0016
Трихлорэтилен	1,757	8,78	4,100	0,0586	±0,031	±0,16	±0,063	±0,0015
Тетрахлорэтилен	1,950	9,75	5,200	0,0325	±0,038	±0,20	±0,085	±0,0017
Хлорбензол	0,885	2,213	0,885	-	±0,013	±0,034	±0,013	-
2-хлортолуол	0,866	2,165	0,866	-	±0,014	±0,036	±0,014	-

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

А.3.3 Микрошприцы компании «Hamilton» вместимостью: 25 $мм^3$ – 1 шт., 50 $мм^3$ – 1 шт., 100 $мм^3$ – 1 шт., 250 $мм^3$ – 1 шт.

А.3.4 Пипетка градуированная 1-го класса точности, исполнения 1 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 0,5 $см^3$ - 1 шт.

А.3.5 Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$ – 1 шт., 25 $см^3$ – 2 шт., 100 $см^3$ – 1 шт.

А.4 Исходные компоненты аттестованных смесей

А.4.1 Государственный стандартный образец состава дихлорметана с массовой долей основного вещества 99,9 % ГСО 3306-85 или дихлорметан (метиленхлорид), с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % по ТУ 2631-019-44493179-98 х.ч.

А.4.2 Государственный стандартный образец состава трихлорметана с массовой долей основного вещества 99,88 % ГСО 7288-96 или трихлорметан (хлороформ), с массовой долей основного вещества не менее 99,5 % по ТУ 2631-066-44493179-01 х.ч.

А.4.3 Государственный стандартный образец состава 1,2 дихлорэтана с массовой долей основного вещества 99,6 % ГСО 7332-96 или 1,2-дихлорэтан, с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % по ТУ 2631-085-44493179-02 х.ч.

А.4.4 Государственный стандартный образец состава тетрахлорэтилена с массовой долей основного вещества не менее 99 % ГСО 7212-95 или тетрахлорэтилен, с массовой долей основного вещества не менее 99,5 % по ТУ 2631-031-44493179-99, х.ч.

А.4.5 Государственный стандартный образец состава тетрахлорметана с массовой долей основного вещества 99,88% ГСО 7213-95 или тетрахлорметан (углерод четырёххлористый), с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % по ГОСТ 20288-74, х.ч.

А.4.6 Государственный стандартный образец состава хлорбензола с массовой долей основного вещества не менее 99,3 % ГСО 7142-95 или хлорбензол, с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % по ТУ 2631-028-44493179-99, ч.д.а.

А.4.7 Трихлорэтилен по ТУ 2631-095-44493179-05, х.ч., с массовой долей основного вещества не менее 99,5 %.

А.4.8 2-хлортолуол, имп., кат. номер 11,191-0, фирма ALDRICH, с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

А.4.9 Изопропиловый спирт (2-пропанол) по ТУ 6-09-402-85, х.ч.

А.4.10 Ацетон особой чистоты ОС.Ч. 9-5 ОП-2 по ТУ 2633-039-44493179-00.

А.4.11 Природная питьевая бутилированная вода с минерализацией не более 0,5 г/дм^3 (не содержащая ЛХУ).

А.5 Приготовление водных растворов изопропилового спирта и ацетона, 1:1

Смешивают равные объемы изопропилового спирта (или ацетона) и природной питьевой бутилированной воды (не содержащей ЛХУ).

При выполнении измерений с использованием колонок с сильнополярными фазами (FFAP, Carbowax 20 M) в качестве растворителя для приготовления аттестованных смесей используется водный раствор ацетона, при использовании колонок с другими фазами – водный раствор изопропилового спирта.

А.6 Процедура приготовления аттестованных смесей

А.6.1 Перед проведением операций по приготовлению аттестованных смесей необходимо ГСО или реактивы, выдержать в течение часа при температуре (20±2) °С.

А.6.2 Для приготовления аттестованной смеси АС1-ЛХУ в мерную колбу вместимостью 25 см^3 приливают приблизительно 24 см^3 водного раствора изопропилового спирта (или ацетона), микрошприцем вместимостью 50 мм^3 вносят по 50 мм^3 дихлорметана и 1,2-дихлорэтана, 40 мм^3 трихлорметана, по 30 мм^3 тетрахлорметана, три- и тетрахлорэтилена, микрошприцем вместимостью 25 мм^3 вносят по 20 мм^3 хлорбензола и 2-хлортолуола. Доводят смесь ЛХУ до отметки водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Полученной смеси АС1-ЛХУ приписывают массовые концентрации, приведенные в таблице А.1.

А.6.3 Для приготовления аттестованной смеси АС2-ЛХУ в мерную колбу вместимостью 10 см^3 приливают приблизительно 9 см^3 водного раствора изопропилового спирта (или ацетона), микрошприцем вместимостью 250 мм^3 вносят 150 мм^3 тетрахлорметана, микрошприцем вместимостью 100 мм^3 по 60 мм^3 дихлорметана, трихлорметана, трихлорэтилена и тетрахлорэтилена, микрошприцем вместимостью 50 мм^3 вносят 40 мм^3 1,2-дихлорэтана, микрошприцем вместимостью 25 мм^3 по 20 мм^3 хлорбензола и 2-хлортолуола. Доводят смесь ЛХУ до отметки раствором изопропилового спирта (или ацетона) и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Полученной смеси АС2-ЛХУ приписывают массовые концентрации, приведенные в таблице А.1.

А.6.4 Для приготовления аттестованной смеси АС3-ЛХУ в мерную колбу вместимостью 25 см^3 приливают приблизительно 24 см^3 водного

раствора изопропилового спирта (или ацетона), градуированной пипеткой вместимостью 0,5 см^3 вносят 0,3 см^3 (300 мм^3) тетрахлорметана, микрошприцем вместимостью 100 мм^3 вносят 90 мм^3 дихлорметана, по 80 мм^3 трихлорметана и тетрахлорэтилена, 70 мм^3 трихлорэтилена, микрошприцем вместимостью 50 мм^3 вносят 50 мм^3 1,2-дихлорэтана, микрошприцем вместимостью 25 мм^3 – по 20 мм^3 хлорбензола и 2-хлортолуола. Доводят смесь ЛХУ до отметки раствором изопропилового спирта (или ацетона) и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Полученной смеси АС3-ЛХУ приписывают массовые концентрации, приведенные в таблице А.1.

А.6.5 Для приготовления аттестованной смеси АС4-ЛХУ в мерную колбу вместимостью 100 см^3 приливают приблизительно 99 см^3 водного раствора изопропилового спирта (или ацетона), микрошприцем вместимостью 100 мм^3 вносят по 100 мм^3 дихлорметана и 1,2-дихлорэтана, микрошприцем вместимостью 10 мм^3 вносят 6,0 мм^3 трихлорметана, 4,0 мм^3 трихлорэтилена, и по 2,0 мм^3 тетрахлорэтилена и тетрахлорметана. Доводят смесь ЛХУ до отметки раствором изопропилового спирта (или ацетона) и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Полученной смеси АС4-ЛХУ приписывают массовые концентрации, приведенные в таблице А.1.

А.7 Расчет метрологических характеристик аттестованных смесей

А.7.1 Аттестованное значение массовой концентрации ЛХУ C_j, мг/см^3 (мкг/мм^3), в аттестованных смесях АС1-ЛХУ, АС2-ЛХУ, АС3-ЛХУ, АС4-ЛХУ рассчитывают по формуле

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

где V_j – объем реактива, отбираемый микрошприцем или пипеткой, мм^3;

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

V_m – вместимость мерной колбы, см^3.

А.7.2 Расчет погрешности установления массовой концентрации ЛХУ в аттестованных смесях АС1-ЛХУ, АС2-ЛХУ,АС3-ЛХУ, АС4-ЛХУ Δ_j, мг/см^3, выполняют по формуле

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

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 ЛХУ, отбираемого микрошприцем или пипеткой, от номинального значения, мм^3;

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

А.7.3 Погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации ЛХУ в аттестованной смеси АС1-ЛХУ равны:

- для дихлорметана ($\Delta_{ДХМ}$, мг/см^3)

$$\Delta_{ДХМ} = 2{,}672 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{50}\right)^2} = 0{,}029 \text{ мг/см}^3;$$

- для трихлорметана ($\Delta_{ТХМ}$, мг/см^3)

$$\Delta_{ТХМ} = 2{,}373 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{40}\right)^2} = 0{,}033 \text{ мг/см}^3;$$

- для 1,2-дихлорэтана ($\Delta_{ДХЭ}$, мг/см^3)

$$\Delta_{ДХЭ} = 2{,}506 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}4}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{50}\right)^2} = 0{,}028 \text{ мг/см}^3;$$

- для тетрахлорметана ($\Delta_{ТеХМ}$)

$$\Delta_{ТеХМ} = 1{,}914 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{30}\right)^2} = 0{,}033 \text{ мг/см}^3;$$

- трихлорэтилена ($\Delta_{ТХЭ}$)

$$\Delta_{ТХЭ} = 1{,}757 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{30}\right)^2} = 0{,}031 \text{ мг/см}^3;$$

- тетрахлорэтилена ($\Delta_{ТеХЭ}$)

$$\Delta_{ТеХЭ} = 1{,}950 \cdot \sqrt{\left(\frac{1{,}0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{30}\right)^2} = 0{,}038 \text{ мг/см}^3;$$

- для хлорбензола ($\Delta_{ХБ}$)

$$\Delta_{ХБ} = 0{,}885 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}7}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}25}{20}\right)^2} = 0{,}013 \text{ мг/см}^3;$$

- для 2-хлортолуола ($\Delta_{ХТ}$)

$$\Delta_{\text{ХТ}} = 0{,}866 \cdot \sqrt{\left(\frac{1{,}0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}25}{20}\right)^2} = 0{,}014 \text{ мг/см}^3.$$

А.7.4 Погрешность установления аттестованного значения массовой концентрации ЛХУ в аттестованной смеси АС2-ЛХУ равна:

- для дихлорметана

$$\Delta_{\text{ДХМ}} = 8{,}02 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}05}{10}\right)^2 + \left(\frac{1{,}0}{60}\right)^2} = 0{,}14 \text{ мг/см}^3;$$

- для трихлорметана

$$\Delta_{\text{ТХМ}} = 8{,}90 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}05}{10}\right)^2 + \left(\frac{1{,}0}{60}\right)^2} = 0{,}16 \text{ мг/см}^3;$$

- для 1,2-дихлорэтана

$$\Delta_{\text{ДХЭ}} = 5{,}012 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}4}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}05}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{40}\right)^2} = 0{,}070 \text{ мг/см}^3;$$

- для тетрахлорметана

$$\Delta_{\text{ТеХМ}} = 23{,}92 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}05}{10}\right)^2 + \left(\frac{2{,}5}{150}\right)^2} = 0{,}42 \text{ мг/см}^3;$$

- для трихлорэтилена

$$\Delta_{\text{ТХЭ}} = 8{,}78 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}05}{10}\right)^2 + \left(\frac{1{,}0}{60}\right)^2} = 0{,}16 \text{ мг/см}^3;$$

- для тетрахлорэтилена

$$\Delta_{\text{ТеХЭ}} = 9{,}75 \cdot \sqrt{\left(\frac{1{,}0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}05}{10}\right)^2 + \left(\frac{1{,}0}{60}\right)^2} = 0{,}20 \text{ мг/см}^3;$$

- для хлорбензола

$$\Delta_{\text{ХБ}} = 2{,}213 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}7}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}05}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}25}{20}\right)^2} = 0{,}034 \text{ мг/см}^3;$$

- для 2-хлортолуола

$$\Delta_{\text{ХТ}} = 2{,}165 \cdot \sqrt{\left(\frac{1{,}0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}05}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}25}{20}\right)^2} = 0{,}036 \text{ мг/см}^3.$$

А.7.5 Погрешность установления аттестованного значения массовой концентрации ЛХУ в аттестованной смеси АС3-ЛХУ равна:

- для дихлорметана

$$\Delta_{\text{ДХМ}} = 4{,}810 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{1{,}0}{90}\right)^2} = 0{,}056 \text{ мг/см}^3;$$

- для трихлорметана

$$\Delta_{\text{ТХМ}} = 4{,}746 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{1{,}0}{80}\right)^2} = 0{,}066 \text{ мг/см}^3;$$

- для 1,2-дихлорэтана

$$\Delta_{\text{ДХЭ}} = 2{,}506 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}4}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{50}\right)^2} = 0{,}028 \text{ мг/см}^3;$$

- для тетрахлорметана

$$\Delta_{\text{ТеХМ}} = 19{,}14 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{5}{300}\right)^2} = 0{,}33 \text{ мг/см}^3;$$

- для трихлорэтилена

$$\Delta_{\text{ТХЭ}} = 4{,}100 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{1{,}0}{70}\right)^2} = 0{,}063 \text{ мг/см}^3;$$

- для тетрахлорэтилена

$$\Delta_{\text{ТеХЭ}} = 5{,}200 \cdot \sqrt{\left(\frac{1{,}0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{1{,}0}{80}\right)^2} = 0{,}085 \text{ мг/см}^3;$$

- для хлорбензола

$$\Delta_{\text{ХБ}} = 0{,}885 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}7}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}25}{20}\right)^2} = 0{,}013 \text{ мг/см}^3;$$

- для 2-хлортолуола

$$\Delta_{\text{ХТ}} = 0{,}866 \cdot \sqrt{\left(\frac{1{,}0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{10}\right)^2 + \left(\frac{0{,}25}{20}\right)^2} = 0{,}014 \text{ мг/см}^3.$$

А.7.6 Погрешность установления аттестованного значения массовой концентрации ЛХУ в аттестованной смеси АС4-ЛХУ равна:

- для дихлорметана

$$\Delta_{\text{ДХМ}} = 1{,}336 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{1{,}0}{100}\right)^2} = 0{,}014 \text{ мг/см}^3;$$

- для трихлорметана

$$\Delta_{ТХМ} = 0{,}0890 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{6}\right)^2} = 0{,}0016 \text{ мг/см}^3;$$

- для 1,2-дихлорэтана

$$\Delta_{ДХЭ} = 1{,}253 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}4}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{1}{100}\right)^2} = 0{,}014 \text{ мг/см}^3;$$

- для тетрахлорметана

$$\Delta_{ТеХМ} = 0{,}0319 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{2}\right)^2} = 0{,}0016 \text{ мг/см}^3;$$

- для трихлорэтилена

$$\Delta_{ТХЭ} = 0{,}0586 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{4}\right)^2} = 0{,}0015 \text{ мг/см}^3;$$

- для тетрахлорэтилена

$$\Delta_{ТеХЭ} = 0{,}0325 \cdot \sqrt{\left(\frac{1{,}0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{2}\right)^2} = 0{,}0017 \text{ мг/см}^3.$$

А.8 Требования безопасности

А.8.1 При выполнении измерений массовой концентрации ЛХУ в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

А.8.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 1, 2, 3 и 4-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

А.8.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

А.9 Требования к квалификации операторов

Аттестованные смеси должен готовить специалист с высшим профессиональным образованием.

А.10 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными смесями должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованной смеси, массовых концентраций ЛХУ в смеси, погрешности их установления и даты приготовления.

А.11 Условия хранения

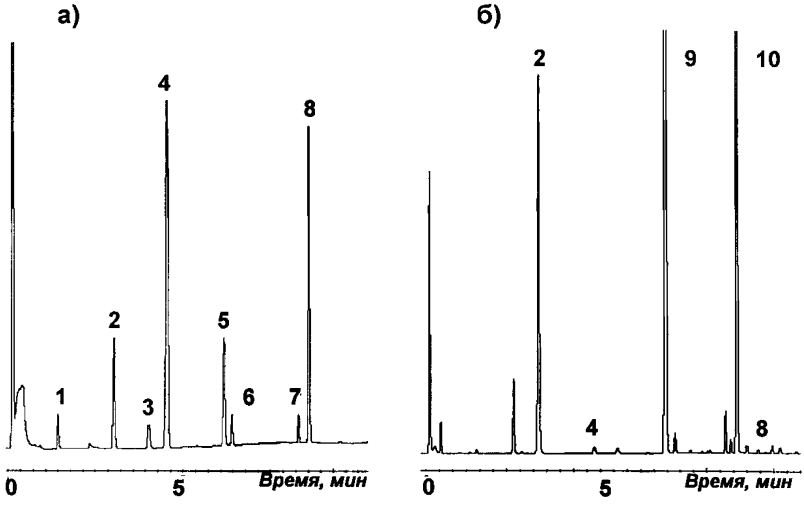
А.11.1 Аттестованную смесь АС1-ЛХУ хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике при температуре от 4 °С до 6 °С в течение 2 недель.

А.11.2 Аттестованные смеси АС2-ЛХУ и АС3-ЛХУ хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике при температуре от 4 °С до 6 °С не более 7 сут.

А.11.3 Аттестованную смесь АС4-ЛХУ хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике при температуре от 4 °С до 6 °С не более 2 сут.

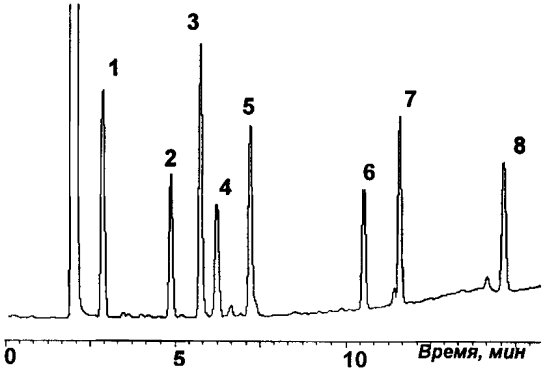
Приложение Б
(справочное)

Примеры хроматограмм градуировочных образцов



а) – градуировочный раствор; б) – водопроводная вода
1 – дихлорметан; **2** – трихлорметан; **3** – 1,2-дихлорэтан; **4** – тетрахлорметан; **5** – трихлорэтилен; **6, 7, 9, 10** – неидентифицированные пики; **8** –тетрахлорэтилен

Рисунок 1 - Хроматограммы ЛХУ (колонка НР-5, ЭЗД)



1 – дихлорметан; **2** – трихлорметан; **3** – 1,2-дихлорэтан; **4** – тетрахлорметан; **5** – трихлорэтилен; **6** – тетрахлорэтилен, **7** – хлорбензол, **8** - 2-хлортолуол

Рисунок 2 - Хроматограмма ЛХУ (колонка НР-5, ПИД)

Лист регистрации изменений

Номер изме-нения	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 № 482.01.00175-2011

Методика измерений массовой концентрации летучих хлорзамещенных углеводородов (ЛХУ) 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 52.24.482-2012 Массовая концентрация летучих хлорзамещенных углеводородов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара (43 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 при принятой вероятности* P=0,95 *по* варианту 1 (АРП / ПИД без концентрирования пробы)

Наименование ЛХУ	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
Хлорвинил	От 10 до 60 включ.	0,5+0,029·X	0,073·X	0,076·X	0,16·X
Хлорэтан	От 5,0 до 10 включ.	0,073·X	0,067·X	0,091·X	0,14·X
	Св.10 до 30 включ.	0,051·X	0,067·X	0,091·X	0,14·X
Дихлорметан	От 20 до 100 включ.	0,2+0,012·X	1+0,006·X	0,3+0,041·X	2+0,040·X
Трихлорметан	От 15 до 70 включ.	0,4+0,008·X	0,050·X	0,4+0,042·X	-0,4+0,12·X
	Св. 70 до 200 включ.	0,4+0,008·X	0,050·X	0,4+0,042·X	5+0,026·X
1,2-дихлорэтан	От 20 до 100 включ.	0,3+0,009·X	0,8+0,025·X	0,6+0,039·X	2+0,066·X
	Св. 100 до 200 включ.	0,3+0,009·X	0,035·X	0,6+0,039·X	0,084·X
Тетрахлорметан	От 14 до 60 включ.	0,8+0,011·X	0,2+0,064·X	0,21·X	0,30·X
	От 60 до 110 включ.	0,8+0,011·X	0,2+0,064·X	0,13·X	0,22·X
	Св. 110 до 200 включ.	0,8+0,011·X	0,067·X	0,13·X	0,22·X
Трихлорэтилен	От 10 до 110 включ.	0,8+0,020·X	0,1+0,052·X	3+0,030·X	5+0,048·X
	Св. 110 до 200 включ.	0,8+0,020·X	0,053·X	3+0,030·X	5+0,048·X
Тетрахлорэтилен	От 10 до 200 включ.	0,8+0,018·X	0,8+0,019·X	0,9+0,040·X	2+0,054·X
Хлорбензол	От 6,0 до 60 включ.	0,2+0,029·X	0,7+0,036·X	0,7+0,038·X	2,6+0,041·X
	Св. 60 до 100 включ.	0,2+0,029·X	0,053·X	0,7+0,038·X	2,6+0,041·X
2-хлортолуол	От 5,0 до 100 включ.	0,1+0,028·X	0,5+0,032·X	0,3+0,047·X	1,2+0,078·X

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

Наименование ЛХУ	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
Дихлорметан	От 3,0 до 30 включ.	0,045·X	0,6+0,019·X	0,23·X	0,9+0,22·X
	Св. 30 до 50 включ.	0,045·X	0,11·X	0,091·X	0,9+0,22·X
Трихлорметан	От 3,0 до 50 включ.	0,057·X	0,12·X	0,5+0,075·X	0,24·X
1,2-дихлорэтан	От 1,5 до 15 включ.	0,056·X	0,1+0,064·X	0,11·X	0,26·X
	Св. 15 до 30 включ.	-0,05+0,056·X	0,12·X	0,19·X	0,37·X
Тетрахлорметан	От 10 до 150 включ.	0,083·X	1+0,078·X	0,6+0,053·X	2+0,14·X
Трихлорэтилен	От 2,0 до 12 включ.	0,058·X	0,14·X	0,092·X	0,30·X
	Св. 12 до 60 включ.	0,058·X	0,14·X	0,13·X	0,26·X
Тетрахлорэтилен	От 2,0 до 60 включ.	0,3+0,047·X	0,16·X	0,14·X	0,26·X
Хлорбензол	От 0,3 до 2,0 включ.	0,083·X	0,02+0,11·X	0,16·X	0,56·X
	Св. 2,0 до 20 включ.	0,083·X	0,02+0,11·X	0,19·X	0,35·X
2-хлортолуол	От 0,3 до 4,0 включ.	0,01+0,079·X	0,01+0,12·X	0,11·X	0,36·X
	Св. 4,0 до 20 включ.	0,01+0,079·X	0,01+0,12·X	0,23·X	0,40·X

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

Наименование ЛХУ	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
Дихлорметан	От 9,0 до 25 включ.	-0,1+0,064·X	0,2+0,059·X	0,30·X	0,44·X
	Св. 25 до 100 включ.	-0,1+0,064·X	0,2+0,059·X	0,12·X	0,18·X
Трихлорметан	От 0,5 до 6,0 включ.	0,06+0,098·X	0,11+0,058·X	0,14+0,057·X	0,31+0,12·X
	Св. 6,0 до 15 включ.	0,11·X	0,11+0,058·X	0,14+0,057·X	0,31+0,12·X
1,2-дихлорэтан	От 9,0 до 23 включ.	0,053·X	0,4+0,048·X	0,36·X	0,50·X
	Св. 23 до 100 включ.	0,053·X	0,4+0,048·X	0,13·X	0,19·X
Тетрахлорметан	От 0,15 до 10 включ.	0,16·X	0,01+0,11·X	0,01+0,077·X	0,02+0,23·X
Трихлорэтилен	От 0,30 до 10 включ.	0,01+0,094·X	0,02+0,094·X	0,12·X	0,03+0,22·X
Тетрахлорэтилен	От 0,20 до 10 включ.	0,13·X	0,01+0,12·X	-0,02+0,20·X	0,38·X

Таблица 4 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95 по варианту 1 (АРП / ПИД без концентрирования пробы)

Наименование ЛХУ	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
Хлорвинил	От 10 до 60 включ.	1,4+0,080·X	0,20·X
Хлорэтан	От 5,0 до 10 включ.	0,20·X	0,19·X
	Св.10 до 30 включ.	0,14·X	0,19·X
Дихлорметан	От 20 до 100 включ.	0,5+0,033·X	2,8+0,017·X
Трихлорметан	От 15 до 200 включ.	1,1+0,022·X	0,14·X
1,2-дихлорэтан	От 20 до 100 включ.	0,8+0,025·X	2,2+0,069·X
	Св. 100 до 200 включ.	0,8+0,025·X	0,097·X
Тетрахлорметан	От 14 до 110 включ.	2,2+0,030·X	0,6+0,18·X
	Св. 110 до 200 включ.	2,2+0,030·X	0,18·X
Трихлорэтилен	От 10 до 110 включ.	2,2+0,055·X	0,3+0,14·X
	Св. 110 до 200 включ.	2,2+0,055·X	0,15·X
Тетрахлорэтилен	От 10 до 200 включ.	2,2+0,050·X	2,2+0,053·X
Хлорбензол	От 6,0 до 60 включ.	0,6+0,080·X	1,9+0,10·X
	Св. 60 до 100 включ.	0,6+0,080·X	0,15·X
2-хлортолуол	От 5,0 до 100 включ.	0,3+0,078·X	1,4+0,089·X

Таблица 5 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95 по варианту 2 (АРП / ПИД с концентрированием пробы)

Наименование ЛХУ	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
Дихлорметан	От 3,0 до 30 включ. Св. 30 до 50 включ.	0,12·X 0,12·X	1,7+0,053·X 0,30·X
Трихлорметан	От 3,0 до 50 включ.	0,16·X	0,33·X
1,2-дихлорэтан	От 1,5 до 15 включ. Св. 15 до 30 включ.	0,16·X -0,14+0,16·X	0,3+0,18·X 0,33·X
Тетрахлорметан	От 10 до 150 включ.	0,23·X	2,8+0,22·X
Трихлорэтилен	От 2,0 до 60 включ.	0,16·X	0,39·X
Тетрахлорэтилен	От 2,0 до 60 включ.	0,8+0,13·X	0,44·X
Хлорбензол	От 0,3 до 20 включ.	0,23·X	0,05+0,30·X
2-хлортолуол	От 0,3 до 20 включ.	0,03+0,22·X	0,03+0,33·X

Таблица 6 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95 по варианту 3 (АРП / ЭЗД без концентрирования)

Наименование ЛХУ	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
Дихлорметан	От 9,0 до 100 включ.	-0,3+0,18·X	0,6+0,16·X
Трихлорметан	От 0,5 до 6,0 включ. Св. 6,0 до 15 включ.	0,17+0,27·X 0,30·X	0,30+0,16·X 0,30+0,16·X
1,2-дихлорэтан	От 9,0 до 100 включ.	0,15·X	1,1+0,13·X
Тетрахлорметан	От 0,15 до 10 включ.	0,44·X	0,03+0,30·X
Трихлорэтилен	От 0,30 до 10 включ.	0,03+0,26·X	0,06+0,26·X
Тетрахлорэтилен	От 0,20 до 10 включ.	0,36·X	0,03+0,33·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 52.24.482-2012.

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