ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Центр экологического контроля и анализа»



Г.М. Цветков

«1» августа 2002 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛА, ВИНИЛХЛОРИДА, ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА, МЕТИЛЕНХЛОРИДА, ХЛОРОФОРМА, ЧЕТЫРЁХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА, 1,2-ДИХЛОРЭТАНА, БЕНЗОЛА, ТРИХЛОРЭТИЛЕНА, 1,1,2-ТРИХЛОРЭТАНА, ТОЛУОЛА, ОРТО-КСИЛОЛА, СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ МЕТА- И ПАРА- КСИЛОЛОВ В ТВЁРДЫХ И ЖИДКИХ ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ, ОСАДКАХ, ШЛАМАХ, АКТИВНОМ ИЛЕ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.26-02

Методика допущена к применению в сфере государственного регулирования

Номер в реестре аттестованных методик Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2005.01755



МОСКВА 2002 г.
(издание 2017 г.)

gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФГУ «ФЦАО»).

Протокол заседания НТС ФГУ «ФЦАО» от 15 августа 2005г.

Директор Г.М.Цветков

Методика аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»). Свидетельство об аттестации **№ 18-05 от 28 марта 2005 года.**

Методика внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Регистрационный код методики в реестре Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений **ФР.1.31.2005.01755.**

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

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для выполнения измерений содержания хлористого метила (ХМ), винилхлорида (ВХ), винилиденхлорида (ВДХ), метиленхлорида (МХ), хлороформа (ХЛФ), четыреххлористого углерода (ЧХУ), 1,2-дихлорэтана (ДХЭ), бензола (БЗ), трихлорэтилена (ТХЭен), 1,1,2-трихлорэтана (ТХЭан), толуола (ТЛ), орто-ксилола (о-КС), суммарного содержания мета- и параксилолов (м,п-КС) в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле очистных сооружений, донных отложениях природных и искусственно созданных водоемов газохроматографическим методом.

Диапазон измерений по каждому компоненту (0,05 – 100) млн$^{-1}$ (мг/кг) сухого вещества или (0,05 – 100) мг/дм^3 влажного осадка, шлама очистных сооружений.

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с методикой погрешность (и её составляющие) результатов измерений не превышают значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики

Компонент	Диапазон измерений содержания компонента, млн$^{-1}$ (мг/кг), мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, %, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P=0,95, n=2
Винилиденхлорид	От 0,05 до 2,5 вкл.	24	6	12	17
	Св. 2,5 до 100 вкл.	20	5	9	14
Бензол	От 0,05 до 3,0 вкл.	20	7	9	19
	Св. 3,0 до 100 вкл.	15	5	7	14
Винилхлорид	От 0,05 до 20 вкл.	24	6	12	17
	Св. 20 до 100 вкл.	20	5,5	9	15
1,2-дихлорэтан	От 0,05 до 2,5 вкл.	21	7	9,5	19
	Св. 2,5 до 100 вкл.	15	6	7	17
о-Ксилол	От 0,05 до 5 вкл.	20	6,5	9	18
	Св. 5,0 до 100 вкл.	15	5	7	14

Таблица 1 (продолжение)

Компонент	Диапазон измерений содержания компонента, млн$^{-1}$ (мг/кг), (мг/дм^3)	Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, %, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P=0,95, n=2
м-,п- Ксилолы	От 0,05 до 5 вкл.	20	6,5	9	18
	Св. 5,0 до 100 вкл.	15	5	7	14
Метил хлористый	От 0,05 до 2,5 вкл.	25	8	12	22
	Св. 2,5 до 100 вкл.	20	7	9	19
Метиленхлорид	От 0,05 до 6 вкл.	20	7	9	19
	Св. 6,0 до 100 вкл.	15	6	7	17
Толуол	От 0,05 до 2,0 вкл.	20	9	10	25
	Св. 2,0 до 100 вкл.	15	5	7	14
Трихлорэтилен	От 0,05 до 20 вкл.	20	7	9	19
	Св. 20 до 100 вкл.	15	5	7	14
Трихлорэтан	От 0,05 до 2,5 вкл.	20	6	9	17
	Св. 2,5 до 100 вкл.	15	5	7	14
Углерод четыреххлористый	От 0,05 до 10 вкл.	20	6	9,5	17
	Св. 10 до 100 вкл.	15	5	7	14
Хлороформ	От 0,05 до 2,5 вкл.	20	6	9,5	17
	Св. 2,5 до 100 вкл.	15	5	7	14

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

3.1 Средства измерений

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

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

3.1.3 Секундомер (например, "Агат") по ТУ 25-1819. 0021-90.

3.1.4 Линейка измерительная металлическая с ценой деления 1 мм по ГОСТ 427-75.

3.1.5 Термометр жидкостной стеклянный лабораторный (например, ТЛ – 4) по ГОСТ 28498-90.

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

3.1.7 Микрошприцы вместимостью 10 мм^3 (например, МШ–10).

3.1.8 Микрошприцы вместимостью 1 мм^3 (например, ГАЗОХРОМ).

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

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

3.1.11 Пипетки градуированные 1-2-2-0,5, 1-2-2-1, 1-2-2-5, 1-2-2-25 по ГОСТ 29227-91.

3.1.12 Цилиндры мерные 1-25-2, 1-100-2 по ГОСТ 1770-74.

3.1.13 ГСО состава органических соединений

3.1.13.1 ГСО 7141-95 состава бензола с молярной долей бензола от 99,30 до 99,98 % , абсолютная погрешность аттестованного значения ± 0,20 % при Р=0,95.

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

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

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

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

3.1.14 СОП и АО состава органических соединений

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

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

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

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

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

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

3.2 Вспомогательное оборудование и посуда

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

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

3.2.3 Струбцины для зажима пробок флаконов.

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

3.2.5 Емкости стеклянные для отбора и хранения проб, вместимостью 1-2 $дм^3$.

3.2.6 Колба коническая Кн -1-250-34 ТХС по ГОСТ 25336-82.

3.3 Реактивы и материалы

3.3.1 Ацетон квалификации "ч.д.а." по ГОСТ 2603-79.

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

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

3.3.4 Воздух сжатый по ГОСТ 17433-80.

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

3.3.6 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.3.7 Гелий по ТУ 51-490-80 (или азот).

3.3.8 Гексан квалификации "ч.д.а." по ТУ 2631-003-05807999-98.

3.3.9 Натрий хлористый по ГОСТ 4233-77.

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

3.3.11 Неподвижная жидкая фаза ФС–16 .

3.3.12 Хроматон N-AW-DMCS,твердый носитель, фр. (0,16 – 0,20) мм.

3.3.13 Стекловата по ГОСТ 4640-93.

Примечания

1. Допускается применение других средств измерений утвержденного типа (в т.ч. использовать взамен ГСО образцы «для хроматографии» с содержанием основного вещества не менее 99,0 %), вспомогательного оборудования, посуды, реактивов и материалов (в т.ч. импортных), метрологические и технические характеристики которых не хуже указанных выше и обеспечивают нормируемую точность измерений.

2. Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерений - хроматографический. Сущность метода заключается в термодесорбции примесных компонентов из анализируемого образца осадка в замкнутом объеме, последующем газохроматографическом разделении компонентов паровой фазы на колонке содержащей в качестве НФЖ силиконовое масло ФС - 16, детектировании хроматографических пиков пламенно-ионизационным детектором (ДИП), с расчетом концентрации каждого из компонентов методом абсолютной градуировки.

Примечание - Допускается, в зависимости от конкретного состава объектов анализа, для разделения всех компонентов (п.1) использовать два хроматографа, один из которых обеспечивает раз-

деление "лёгких"(до 1,2-ДХЭ,включительно), в варианте реализации газовой схемы с обратной продувкой, эксплуатацию заполненных тем же сорбентом (ФС-16 на хроматоне) колонок (форколонки и разделительной колонки) при низких (30-35 °С) и сброс "тяжелых" компонентов через линию обратной продувки, а второй - эффективное разделение "тяжелых" компонентов проб при более высоких температурах (100-110 °С) на колонке, заполненой тем же сорбентом.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

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

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

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

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

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

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

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

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

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка колонок

8.1.1 Приготовление сорбента

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

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

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

Удаляют растворитель, поместив фарфоровую чашку на водяную баню.

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

8.1.2 Заполнение и кондиционирование колонок

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

8.2 Установление рабочего режима хроматографа

Хроматограф выводят на режим в соответствии с инструкцией по эксплуатации Режимные параметры:

Температура:	
Термостат колонок	(85 ± 5) °С
Испаритель	(200 ± 5) °С
Детектор	(160 ± 5) °С
Расходы:	
Газ-носитель	(30 ± 5) $см^3$/мин
Водород	(30 ± 5) $см^3$/мин
Воздух	(280 ± 30) $см^3$/мин
Скорость движения диаграммной ленты (при использовании самопишущих вторичных приборов)	(240 - 720) мм/час

Примечания

1 Допускается работа как с одной хроматографической колонкой, так и с двумя (дифференциальная схема подключения ДИП). Две колонки (дифференциальную схему) предпочтительнее использовать, если при работе с одной колонкой не удается получить устойчивой нулевой линии (дрейф) на шкале максимальной чувствительности.

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

8.3 Градуировка хроматографа

Для градуировки используют многокомпонентные градуировочные смеси, содержащие МХ, ХЛФ, ЧХУ, ДХЭ, ТХЭен, ТХЭан, ТЛ, КС, БЗ, от 0,02 мг/дм^3 до 100 мг/дм^3 каждого компонента. Градуировку выполняют, последовательно анализируя пробы, отобранные из паровой фазы над водными растворами с различным содержанием анализируемых компонентов. По результатам измерений рассчитывают коэффициенты пропорциональности (градуировочные коэффициенты).

8.3.1 Приготовление градуировочных смесей

8.3.1.1 Приготовление раствора органических соединений

Раствор готовят из ГСО или чистых компонентов, аттестованных в установленном порядке, следующим образом.

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

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

где m_i – масса i-го компонента, мг.

Приготовленный раствор хранят в герметичной таре при температуре не выше 10°С. Срок хранения не более 1 месяца.

8.3.1.2 Приготовление рабочих градуировочных смесей

Для приготовления градуировочных смесей в мерные колбы вместимостью 1 дм^3 наполовину заполненные дистиллированной водой последовательно вводят микрошприцем 0,2; 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 5.0, 10.0, 25.0, 35.0, 70.0 мм^3 раствора органиче-

ских соединений, приготовленного по п.8.4.1., тщательно перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

Рассчитывают для каждой j-ой смеси (№№1-10) содержание каждого i-го компонента, Cij, (мг/дм3) по формуле

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

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

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

Примечание - При приготовлении градуировочных смесей используют обескислороженную воду, которую готовят следующим образом:
к 1 дм^3 бидистиллированой воды, прокипяченной в течение 1 часа, с одновременным барботированием через нее инертного газа (азот или гелий) со скоростью (100 – 150) см^3/мин, добавляют 50 г хлорида натрия, предварительно прокаленного в течение 4 часов при температуре 400°С. Обескислороженную воду хранят не более 10 дней в герметичной посуде с пришлифованной пробкой.

8.3.2 Проведение градуировки хроматографа

8.3.2.1 Выводят хроматограф на режим.

8.3.2.2 Вносят в стеклянный флакон вместимостью (10 ± 0,2) см^3 пипеткой (5± 0,1) см^3 водной градуировочной смеси N 1 (с минимальным содержанием органических соединений, $V_{jсм}$ = 0,2 мм^3). Флакон закрывают пробкой, зажимают в струбцину.

8.3.2.3 Устанавливают флакон с пробой в термостат (сушильный шкаф) при температуре (100 ± 3) °С на (15 ± 0,5) минут.

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

8.3.2.5 Вводят отобранный образец паровой фазы в испаритель хроматографа.

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

8.3.2.7 Измеряют высоты пиков каждого компонента и приводят их к шкале максимальной чувствительности.

8.3.2.8 Повторяют операции по 8.3.2.2 - 8.3.2.7.

8.3.2.9 Находят среднее значение высоты пика каждого из компонентов, полученное из двух определений, h_{ij}. Если относительное расхождение между высотами пиков любого из компонентов превышает половину значения предела повторяемости, r, %, (табл. 1), измерения повторяют. Если после повторения операций по 8.3.2.2 - 8.3.2.7 относительные расхождения между двумя параллельными определениями превышают 0,5r проводят проверку исправности хроматографа в соответствии с техническим описанием и правильности проведения измерений в соответствии с дан-

ной МВИ. В случае установления неисправности проводятся регламентные ремонтные работы, после чего повторяют операции по 8.3.2.2 - 8.3.2.7.

8.3.2.10 Повторяют операции по 8.3.2.2 - 8.3.2.9, используя все градуировочные смеси.

8.3.3 Расчет градуировочных коэффициентов

Значения градуировочных коэффициентов, K_i, мг/дм^3 мм, для каждого i-го компонента рассчитывают методом наименьших квадратов по формуле

$$K_i = \frac{\sum_{J=1}^{n} C_{ij} \cdot h_{ij}}{\sum_{J=1}^{n} h_{ij}^2} \qquad (3)$$

где C_{ij} – содержание i-го компонента в j-ой смеси (8.3.1.2.6), мг/дм^3;

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

n - число градуировочных смесей.

Принимают градуировочный коэффициент хлористого метила равным 0,1 градуировочного коэффициента метиленхлорида, градуировочный коэффициент винилхлорида - равным 0,03 градуировочного коэффициента метиленхлорида, а градуировочный коэффициент винилиденхлорида - равным 0,13 градуировочного коэффициента метиленхлорида.

$$K_{ХМ} = 0,1 \cdot K_{МХ};$$
$$K_{ВХ} = 0,03 \cdot K_{МХ};$$
$$K_{ВДХ} = 0,13 \cdot K_{МХ}.$$

8.3.4 Контроль градуировочных коэффициентов

Контроль градуировочных коэффициентов осуществляют не реже одного раза в неделю, а также после замены колонок и ремонта хроматографа. При этом хроматографируют три градуировочные смеси, соответствующие нижней, средней и верхней частям диапазона измерений, и выполняют измерения в точном соответствии с данной МВИ. Если расхождения между измеренными значениями концентраций каждого из компонентов и концентрациями C_{ij}, рассчитанными по формуле (3), не превышают 0,5δ (таблица 1), в дальнейшем для измерений используют прежние значения градуировочных коэффициентов, K_i, в противном случае повторяют процедуру контроля. При повторном превышении проводят градуировку хроматографа (8.3.1-8.3.3) и в дальнейшем пользуются новыми значениями градуировочных коэффициентов.

8.4 Отбор проб

8.4.1 Подготовка флаконов и шприцев

Шприцы для отбора пробы стока, паровой фазы, стеклянные флаконы с резиновыми пробками должны быть перед проведением анализа проверены на отсутствие

определяемых примесей при рабочих параметрах хроматографа путем ввода из них в прибор 1 $см^3$ азота или гелия.

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

При отрицательных результатах проверки (при отсутствии хроматографических сигналов анализируемых компонентов) шприцы и флаконы считаются готовыми к работе. При наличии примесей шприцы подвергаются дополнительной отдувке инертным газом, флаконы и пробки -кипячению, сушке и т.д.

8.4.2 Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа», ГОСТ 27753.1-88 «Грунты тепличные. Методы отбора проб», ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность», а также в соответствии с методическими рекомендациями ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2-03 «Отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов промышленных сточных вод, отходов промышленного производства и потребления» и других нормативных документов, утвержденных и применяемых в установленном порядке.

8.4.3 Пробы твердых отходов, осадки с иловых и шламовых площадок отбирают методом точечных проб, послойно с глубины (0 - 5) см, (5 - 20) см, (20 см – не более 1 м), массой не более 200 г каждая.

Точечные пробы отбирают на пробной площадке послойно с таким расчетом, чтобы каждая проба представляла собой часть осадка, типичного для очистных сооружений.

Пробы отбирают ножом или шпателем из прикопок или зачерпыванием пробоотборником.

Для анализа объединенную пробу составляют путем смешивания не менее чем из пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг.

8.4.4 Пробы жидких осадков отбирают из трубопроводов или других технологических сооружений с учетом конструкции:

- осадок после отстойников, илоуплотнителей, метантенков отбирают из трубопровода при перекачивании осадка в приемник, не ранее чем через 10 минут работы перекачивающего насоса;
- иловую жидкость отбирают зачерпыванием из распредчаши.

(3 – 4) точечные пробы осадков объёмом не менее 500 $см^3$ каждая отбирают с интервалом 10 минут. Сливают в ведро, тщательно перемешивают. Для анализа отбирают объединенную пробу в отдельные стеклянные сосуды вместимостью (0,5 – 2) $дм^3$.

8.4.5 Пробы не консервируют. Определение проводят не позднее, чем через 2 часа после отбора.

8.4.6 Все пробы отбирают в стеклянный, проверенный на чистоту флакон доверху, закрывают пробкой и доставляют к месту анализа.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Выводят хроматограф на режим в соответствии с 8.2.

9.2 Проводят операции по 8.3.2.2 - 8.3.2.8, используя вместо водных градуировочных смесей образцы тщательно перемешанных анализируемых образцов отходов, осадков, шламов, иловой жидкости, донных отложений.

9.3 При анализе отходов, осадков, шламов с иловых площадок и шламонакопителей очистных сооружений, донных отложений, имеющих влажность менее 90 % и получении результатов на кг сухого вещества проводят увлажнение пробы не менее, чем до 90 % , и измерения проводят следующим образом:

- исследуемую пробу тщательно (в течение 5 - 7 минут) перемешивают;
- делят пробу для определения массовой доли влаги по п.9.4;
- берут навеску 100 г для определения массовой доли влаги;
- берут навеску 5 г для определения массовой концентрации хлорорганических и ароматических соединений;
- проводят измерения по п.9.2.

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

Типовая хроматограмма приведена в приложении Б.

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

9.4 Определение влажности осадков, шламов, донных отложений

Массовую долю влаги осадка, шлама, следует определять как отношение массы воды, удаленной из осадка высушиванием до постоянной массы, к массе влажного осадка, шлама. Пробу осадка, шлама, отобранную по п.8.4, помещают в заранее высушенный, взвешенный и пронумерованный бюкс и плотно закрывают крышкой. Пробу иловой жидкости массой не менее 100 г (п.9.3) помещают в предварительно высушенную и взвешенную выпарительную чашку (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака). Жидкость выпаривают на водяной бане.

Бюкс открывают и вместе с крышкой помещают в нагретый сушильный шкаф. Осадок, шлам, выпаренную иловую жидкость сушат до постоянной массы при температуре (105 ± 2) °С в течение 5 часов. Охлаждают до температуры помещения, взвешивают. Сушку производят до получения разности масс осадка в бюксе (выпарительной чашке) при двух последующих взвешиваниях не более 0,02 г.

Если при повторном взвешивании осадка, содержащего органические вещества, наблюдается увеличение массы, то за результат принимают наименьшую массу.

Массовую долю влаги W, в осадке, шламе, иловой жидкости, донных отложениях вычисляют по формуле

$$W = (m_1 - m_2)/m_1 \quad (4)$$

где m_1 - масса влажного осадка, шлама, г, как разность постоянных весов тары с влажным осадком и пустого стаканчика (фарфоровой чашки);

m_2 - масса высушенного при (105 ± 2) °С осадка, г, как разность постоянных весов тары с высушенным осадком и пустого стаканчика (фарфоровой чашки).

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Рассчитывают массовую концентрацию каждого компонента, C_i, мг/дм^3, в образце исследуемых осадков по формуле

$$C_i = K_i \cdot h_i \quad (5)$$

где K_i, - градуировочный коэффициень i-го компонента, мг/дм^3 мм,

h_{ij} - среднее значение высоты пика i-го компонента, мм;

10.2 Массовую долю каждого компонента, C_i, млн$^{-1}$ (мг/кг) сухого вещества, вычисляют по формуле

$$C_i = \frac{K_i \cdot h_i \cdot V}{m_i \cdot (1 - W)} \quad (6)$$

где $m_1 \cdot (1\text{-}W)$ - масса сухого вещества взятого для анализа с учетом влажности по п.9.4, г;

V - объём пробы (увлажнённой пробы) над которым анализируют паровую фазу, см^3 .

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

$$\frac{2 \cdot |C_{i1} - C_{i2}| \cdot 100}{(C_{i1} + C_{i2})} \le r_i \quad (7)$$

где C1, C_2 – результаты параллельных определений содержания i-го компонента, млн^1 (мг/кг), мг/дм^3;

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

10.4 Если условие (7) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с данной методикой. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие

$$\frac{4 \cdot |C_{i\max} - C_{i\min}| \cdot 100}{(C_{i1} + C_{i2} + C_{i3} + C_{i4})} \le CR_{i0,95}(n), \quad (8)$$

где C_{max}, C_{min} – максимальное и минимальное значения содержания i-го компонента из

полученных четырех результатов параллельных определений, млн$^{-1}$ (мг/кг), мг/дм^3;

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

$$CR_{i0,95} = f(n) \cdot \sigma_{ri}$$

Для n=4

$$CR_{i0,95} = 3,6 \cdot \sigma_{ri}, \quad (9)$$

Если условие (8) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

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

$$\overline{C_i} \pm 0,01 \cdot \delta_i \cdot \overline{C_i}, \text{ при P=0,95,}$$

где $\overline{C_i}$ – среднее арифметическое значение результатов n определений i-го компонента, признанных приемлемыми (п.п.10.3-10.4), млн$^{-1}$ (мг/кг) (мг/дм^3).

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

В случае, если полученный результат анализа ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись:
«менее 0,05 млн$^{-1}$ (мг/кг), мг/дм^3 (более100 млн$^{-1}$ (мг/кг), мг/дм^3)».

11 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

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

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

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

$$\frac{2 \cdot |C_{cp1} - C_{cp2}| \cdot 100}{(C_{cp1} + C_{cp2})} \le CD_{0,95} \quad (10)$$

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

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

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - r^2 \cdot \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)} \qquad (11)$$

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

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

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

12 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

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

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

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

ОРИЕНТИРОВОЧНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ВРЕМЕН УДЕРЖИВАНИЯ

Наименование компонента, определяемого компонента по МВИ	Относительное время удерживания
Метил хлористый	0,325
Винилхлорид	0,377
Винилиденхлорид	0,420
Метиленхлорид	0,646
Хлороформ	0,893
Бензол	0,913
Углерод четыреххлористый	1,0
1,2-дихлорэтан	1,209
Трихлорэтилен	1,252
Трихлорэтан	2,159
Толуол	2,325
м, п- ксилол	4,116
о-ксилол	5,000

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

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

ТИПОВЫЕ ХРОМАТОГРАММЫ ПАРОВОЙ ФАЗЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

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

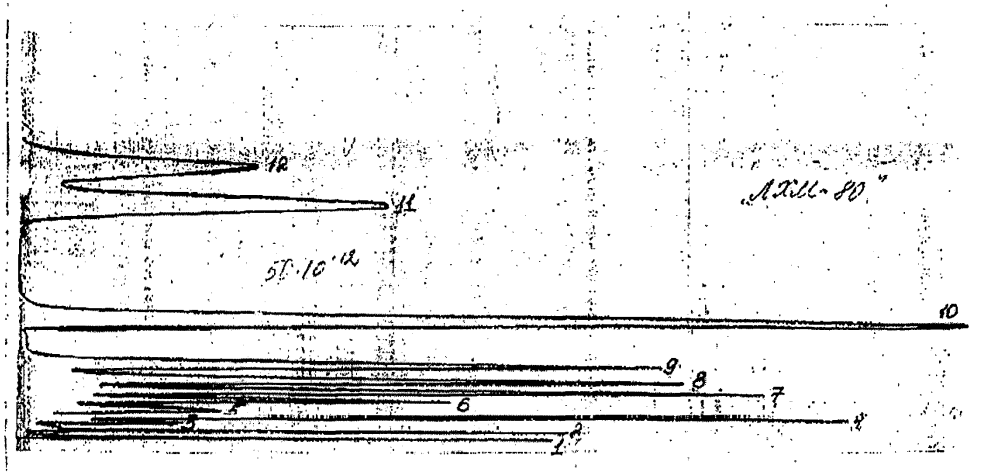


Рис Б.1

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

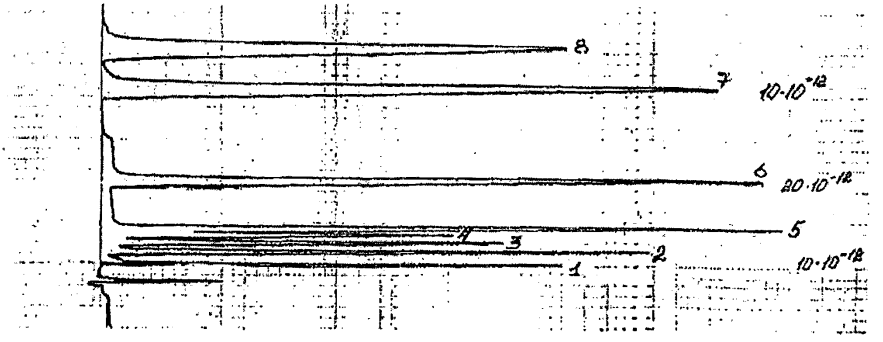


Рис Б.2

1 – МХ; 2 – ХЛФ; 3 – ЧХУ; 4 – ДХЭ; 5 – ТХЭен; 6 – ТЛ; 7- м + п-КС; 8– о-КС;

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО–ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ
ВНИИМС

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 18-05

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

Методика выполнения измерений массовой концентрации хлористого метила, винилхлорида, винилиденхлорида, метиленхлорида, хлороформа, четырёххлористого углерода, 1,2-дихлорэтана, бензола, трихлорэтилена, 1.1.2-трихлорэтана толуола, орто-ксилола, суммарного содержания мета- и пара- ксилолов в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях газохроматографическим методом

Методика выполнения измерений массовой концентрации хлористого метила, винилхлорида, винилиденхлорида, метиленхлорида, хлороформа, четырёххлористого углерода, 1,2-дихлорэтана, бензола, трихлорэтилена, 1.1.2-трихлорэтана толуола, орто-ксилола, суммарного содержания мета- и пара- ксилолов в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях газохроматографичес - ким методом, разработанная НТФ "Хромос" и ОАО "Каустик", аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–96 и ГОСТ Р ИСО 5725–2002 (Части 1-6).

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований МВИ.

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

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

Дата выдачи *28 марта 2005 года*

Заместитель директора В. Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Наименование компонента	Диапазон измерений содержания компонента, мг/кг, (мг/дм3)	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ,%, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P=0,95, n=2
Винилиденхлорид	**От 0,05 до 2,5 вкл.**	24	6	12	17
	Св. 2,5 до 100 вкл.	20	5	9	14
Бензол	**От 0,05 до 3,0 вкл.**	20	7	9	19
	Св. 3,0 до 100 вкл.	15	5	7	14
Винилхлорид	**От 0,05 до 20 вкл.**	24	6	12	17
	Св. 20 до 100 вкл.	20	5,5	9	15
1,2-дихлорэтан	**От 0,05 до 2,5 вкл.**	21	7	9,5	19
	Св. 2,5 до 100 вкл.	15	6	7	17
о-Ксилол	**От 0,05 до 5 вкл.**	20	6,5	9	18
	Св. 5,0 до 100 вкл.	15	5	7	14
м-,п-Ксилолы	**От 0,05 до 5 вкл.**	20	6,5	9	18
	Св. 5,0 до 100 вкл.	15	5	7	14
Метил хлористый	**От 0,05 до 2,5 вкл.**	25	8	12	22
	Св. 2,5 до 100 вкл.	20	7	9	19
Метиленхлорид	**От 0,05 до 6 вкл.**	20	7	9	19
	Св. 6,0 до 100 вкл.	15	6	7	17
Толуол	**От 0,05 до 2,0 вкл.**	20	9	10	25
	Св. 2,0 до 100 вкл.	15	5	7	14
Трихлорэтилен	**От 0,05 до 20 вкл.**	20	7	9	19
	Св. 20 до 100 вкл.	15	5	7	14
1,1,2-Трихлорэтан	**От 0,05 до 2,5 вкл.**	20	6	9	17
	Св. 2,5 до 100 вкл.	15	5	7	14
Углерод четырёххлористый	**От 0,05 до 10 вкл.**	20	6	9,5	17
	Св. 10 до 100 вкл.	15	5	7	14
Хлороформ	**От 0,05 до 2,5 вкл.**	20	6	9,5	17
	Св. 2,5 до 100 вкл.	15	5	7	14

Начальник сектора О. Л. Рутенберг

gost.e-ecolog.ru