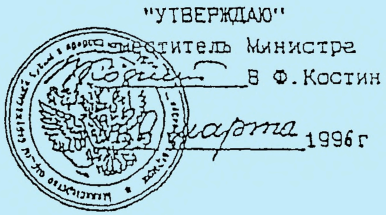
МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРАЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛЕТУЧИХ ГАЛОГЕНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПНД Ф 14.1.2.4.71-96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1996 г
(издание 2010 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

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

Директор ФГУ «ФЦАО»  И.Л.Феофанов

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру: ФР.131.2001.00321

Разработчик:
Аналитический центр ЗАО "РОСА"
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7 **стр. 35**
Телефон: (495) 439 52 13
Факс: (495) 435 13 00

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения ФГУ «ФЦАО» преследуется по ст. 146 **Уголовного Кодекса Российской Федерации**.

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовых концентраций летучих галогенорганических соединений в питьевых, природных и сточных водах Перечень и диапазоны измерения определяемых веществ приведены в табл 1

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1

Т а б л и ц а 1 - Перечень и диапазоны измерения определяемых летучих галогенорганических соединений (ЛГС)

№	Наименование ЛГС	Диапазоны измерений, мг/дм^3	
		Питьевые и природные воды	Сточные воды
1	Дибромхлорметан	0,0002 – 0,05	0,001 – 0,05
2	Дихлорбромметан	0,0002 – 0,05	0,001 – 0,05
3	Дихлорметан	0,01 – 8,0	0,1 – 8,0
4	1,2-Дихлорпропан	0,01 – 0,4	0,01 – 0,4
5	1,2-Дихлорэтан	0,001 – 0,1	0,01 – 0,1
6	1,1-Дихлорэтан	0,001 – 0,2	0,001 – 0,2
7	1,1-Дихлорэтен	0,0003 – 0,2	0,0003 – 0,2
8	транс-1,2-Дихлорэтен	0,01 – 0,2	0,01 – 0,2
9	цис-1,2-Дихлорэтен	0,01 – 0,2	0,01 – 0,2
10	Тетрахлорметан	0,0001 – 0,03	0,0002 – 0,03
11	1,1,1,2-Тетрахлорэтан	0,0001 – 0,2	0,001 – 0,2
12	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	0,0003 – 0,4	0,003 – 0,4
13	Тетрахлорэтен	0,0001 – 0,04	0,001 – 0,04
14	Трибромметан	0,0005 – 0,1	0,0005 – 0,1
15	Трихлорметан	0,0001 – 0,2	0,002 – 0,2
16	1,1,1-Трихлорэтан	0,0001 – 10	0,001 – 10
17	1,1,2-Трихлорэтан	0,001 – 0,2	0,001 – 0,2
18	Трихлорэтен	0,00005 – 0,06	0,0001 – 0,06

Для определения концентраций, превышающих максимальную концентрацию шкалы градуировочных растворов, требуется разбавление пробы (см п 9 2)

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений массовых концентраций ЛГС с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в табл 2

Т а б л и ц а 2 - Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R,%	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta$, %
Дибромхлорметан				
от 0,0002 до 0,001 вкл	13	18	12	37
св 0,001 до 0,05 вкл	10	14	7	28
Дихлорбромметан				
от 0,0002 до 0,001 вкл	12	17	10	35
св 0,001 до 0,05 вкл	9	12	7	25
Дихлорметан				
от 0,01 до 0,1 вкл	11	15	8	30
св 0,1 до 8,0 вкл	7	10	6	20
1,1-Дихлорэтан				
от 0,001 до 0,01 вкл	12	17	10	35
Св 0,001 до 0,2 вкл	9	12	7	30
1,2-Дихлорпропан				
от 0,01 до 0,1 вкл	11	15	8	30
св 0,1 до 0,4 вкл	9	12	7	25
1,2-Дихлорэтан				
от 0,001 до 0,005 вкл	12	17,5	35	35
Св 0,005 до 0,1 вкл	9	12,5	30	22
1,1-Дихлорэтен				
от 0,0003 до 0,003 вкл	12	17	10	35
св 0,003 до 0,2 вкл	9	12	7	25
транс-1,2-Дихлорэтен				
от 0,01 до 0,2 вкл	9	12	7	25

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95) $\pm \delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0 95) $\pm \delta$, %
цис-1,2-Дихлорэтен от 0,01 до 0,2 вкл	9	12	7	25
Тетрахлорметан от 0,0001 до 0,0005 вкл св 0,0005 до 0,03 вкл	16 11	22 15	15 8	46 30
1,1,1,2-Тетрахлорэтан от 0,0001 до 0,001 вкл св 0,001 до 0,01 вкл св 0,01 до 0,2 вкл	16 11 9	23 15 12	10 7 7	46 30 25
1,1,2,2-Тетрахлорэтан от 0,0003 до 0,01 вкл св 0,01 до 0,4 вкл	14 9	20 12	10 7	40 25
Тетрахлорэтен от 0,0001 до 0,01 вкл св 0,01 до 0,04 вкл	14 9	20 12	10 7	40 25
Трибромметан от 0,0005 до 0,01 вкл св 0,01 до 0,1 вкл	11 9	16 12	12 6	34 24
Трихлорметан от 0,0001 до 0,0005 вкл св 0,0005 до 0,01 вкл от 0,01 до 0,2 вкл	16 14 9	23 20 12	21 10 7	50 40 25
1,1,1-Трихлорэтан от 0,0001 до 0,001 вкл св 0,001 до 0,01 вкл от 0,01 до 0,1 вкл св 0,1 до 10 вкл	17 14 11 7	24 20 15 10	16 10 8 5	50 40 30 20
1,1,2-Трихлорэтан от 0,001 до 0,01 вкл св 0,01 до 0,2 вкл	11 8	16,5 13,5	6 5	33 27
Трихлорэтен от 0,00005 до 0,0001 вкл св 0,0001 до 0,0005 вкл от 0,0005 до 0,06 вкл	18 15 9	26 21 12	14 12 7	53 43 25

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение массовых концентраций летучих галогенорганических соединений выполняют методом газохроматографического анализа равновесной паровой фазы («Head Space») с использованием детектора по захвату электронов.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений концентраций летучих галогенорганических соединений применяются следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

3.1. Средства измерений

3.1.1. Хроматограф газовый, например, «Clarus 500» фирмы «Perkin Elmer» (США) в комплекте:

- Детектор по захвату электронов (ЭЗД).

- Инжектор с делителем потока газа-носителя.

- Устройство для автоматического термостатирования, отбора и ввода проб (автосэмплер) для анализа равновесного пара (Head Space), например, Turbomatrix 110 фирмы «Perkin Elmer».

Примечание: Допускается использовать любой термостат, снабженный регулятором температуры, позволяющий поддерживать температуру 50–80 °С, и герметичный газовый шприц вместимостью 1–5 см^3.

- Колонка хроматографическая капиллярная на основе фазы цианопропилфенил диметилполисилоксана, например, HP-VOC длиной 60 м, диаметром 0,32 мм, толщиной слоя 1,8 мкм фирмы «Agilent Technologies» (США).

Допускается использовать хроматограф любой другой марки, позволяющий проводить измерения с необходимой чувствительностью в условиях, приведенных в п. 8.1.

3.1.2. Весы лабораторные по ГОСТ 24104 общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г с ценой деления 0,1 мг любого типа.

3.1.3. Государственные стандартные образцы (ГСО) летучих галогенорганических соединений (см. табл. 1) с содержанием основного вещества не менее 98 % или в виде растворов с относительной погрешностью аттестованного значения не более 4 %.

При отсутствии ГСО допускается использовать вещества гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 98 % или аттестованные растворы с относительной погрешностью не более 4 %, например, фирм «Supelco», «ChemService» или любой другой.

3.1.4. Колбы мерные вместимостью 10 $см^3$ с притертыми пробками по ГОСТ 1770.

3.1.5. Микрошприцы вместимостью 0,010, 0,025, 0,050, 0,10, 0,5 и 1,0 $см^3$ фирмы "Hamilton" (Швейцария).

3.1.6. Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 и 20 $см^3$ по ГОСТ 29227.

Допускается использовать другие средства измерения, метрологические характеристики которых не хуже, чем у вышеуказанных.

3.2. Вспомогательные устройства

3.2.1. Бидистиллятор стеклянный по ТУ 25-11.1592 или установка для получения деионизированной воды 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501.

3.2.2. Генератор азота, позволяющий получать азот высокой чистоты с содержанием кислорода <10 ppm, например, UHPN0751E фирмы «Schmidlin» или баллон со сжатым азотом особой чистоты по ГОСТ 9293.

3.2.3. Компьютер персональный, позволяющий работать с программным обеспечением для управления хроматографом, сбора информации и обработки хроматограмм, например, «Totalchrom» фирмы "Perkin Elmer".

3.2.4. Плитка электрическая с закрытой спиралью.

3.2.5. Принтер любой.

3.2.6. Стаканы стеклянные вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 25336.

3.2.7. Стеклянный сосуд для хранения очищенной воды с притертой пробкой.

3.2.8. Устройство для обжима алюминиевых колпачков на горлышке флакона диаметром 20 мм, например, фирмы «Perkin Elmer».

3.2.9. Флаконы стандартные вместимостью 20 $см^3$ для автосэмплера в комплекте с алюминиевыми колпачками и резиновыми прокладками с тефлоновым покрытием.

3.2.10. Флаконы стеклянные вместимостью 50–100 $см^3$ герметично закрывающиеся с завинчивающимися крышками, снабженные прокладками с тефлоновым покрытием для отбора и хранения проб воды.

3.2.11. Холодильник бытовой с холодильной камерой, обеспечивающий температуру 2–10 °С, и морозильной камерой, обеспечивающий температуру –(12–24) °С.

3.2.12. Шкаф сушильный типа СНОЛ ТУ 16-681.032.

Допускается использовать другие вспомогательные устройства с аналогичными характеристиками.

3.3. Материалы

3.3.1. Азот сжатый ос. ч. по ГОСТ 2993.

3.3.2. Воздух сжатый по ТУ 6-21.

3.3.3. Трубка силиконовая диаметром 3–5 мм длиной 30–50 см (к п. 8.3).

3.4. Реактивы

3.4.1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деионизированная (по ГОСТ Р 52501 2 степени чистоты), дополнительно очищенная по п. 8.3.

Примечание: Допускается использовать для разбавления проб и приготовления градуировочных растворов воду питьевую (расфасованную в емкости), не содержащую ЛГС.

3.4.2. Метанол для жидкостной хроматографии по ТУ 6-09-14-2192-85 или для спектроскопии, например, фирмы «MERCK» (Германия).

Допускается использовать другие реактивы и материалы при условии, что их квалификация не хуже указанных.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

4.2. При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию инженера или техника-химика, владеющих методом хроматографического анализа, знающих конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20 – 28)°С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25°С
частота переменного тока	(50±1) Гц
напряжение в сети	(220±22) В

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

7.1 Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592 «Вода. Общие требования к отбору проб» и ГОСТ Р 51593 «Отбор проб. Питьевая вода» в стеклянные флаконы, герметично закрывающиеся крышкой с тефлоновой прокладкой, флаконы заполняют пробой воды до пробки. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 50 $см^3$.

7.2. Пробы анализируют в течение суток с момента отбора. Если такой возможности нет, пробы можно хранить герметично укупоренными при температуре 2–10 °С не более 7 суток при отсутствии в месте хранения паров растворителей (пары растворителей могут диффундировать через полимерные пробки во флаконы).

7.3. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- место, время и дата отбора;
- определяемые показатели;
- шифр пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка аппаратуры

На компьютере в программе управления создают метод анализа с использованием абсолютной градуировки согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения. Газовый хроматограф и автосэмплер готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации. В качестве газа-носителя применяют азот.

Аппаратуру выводят на режим при следующих условиях:

Параметры автосэмплера:

- время термостатирования флакона с пробой:	
при встряхивании флакона с пробой	20 мин
без встряхивания флакона с пробой	30 мин
- давление азота	300 кПа
- время выравнивания давления	3 мин
- время ввода иглы	0,2 мин
- температура термостатирования	70 °С
- температура иглы	90 °С
- температура соединительной линии	110 °С
- время ввода пробы	0,15 мин

Параметры газохроматографического анализа:

- система ввода пробы	деление потока	1:50–1:10
- температура инжектора		110 °С
- температура детектора		300–320 °С
- температура термостата колонок		
начальная		45 °С
конечная		120–150 °С
- выдержка при начальной температуре		7–8 мин
- выдержка при конечной температуре		8–14 мин
- скорость подъема температуры		10 °С/мин
- расходы газов		
газа-носителя (азота)		1–2 $см^3$/мин
азота (поддувочного газа)		15–40 $см^3$/мин

Примечание: Допускается изменять параметры хроматографического анализа в зависимости от количества определяемых веществ и используемой хроматографической колонки.

8.2. Подготовка хроматографической колонки

Капиллярную колонку кондиционируют в соответствии с инструкцией, прилагаемой к колонке. Завершив кондиционирование, колонку подсоединяют к детектору и выводят хроматограф на рабочий режим.

8.3. Очистка дистиллированной воды

Для приготовления градуировочных растворов применяют воду (см. п. 3.4.1), не содержащую ЛГС. При использовании дистиллированной или деионизированной воды ее кипятят в течение 1 ч с одновременным барботированием через нее инертного газа со скоростью 100–150 $см^3$/мин. Воду хранят в закрытом стеклянном сосуде с притертой пробкой.

8.4. Приготовление градуировочных растворов

8.4.1. Основные градуировочные растворы

Основные градуировочные растворы, определяемых соединений с массовой концентрацией 1 мг/см^3 в метаноле готовят из чистых веществ весовым способом или используют в качестве основных растворов ГСО или аттестованные растворы. Для приготовления растворов из чистых веществ в мерные колбы вместимостью 10 см^3 с 3–4 см^3 метанола помещают навески по 10 мг дибромхлорметана, дихлорбромметана, дихлорметана, 1,2-дихлорпропана, 1,2-дихлорэтана, 1,1-дихлорэтана, 1,1-дихлорэтена, транс-1,2-дихлорэтена, цис-1,2-дихлорэтена, тетрахлорметана, 1,1,1,2-тетрахлорэтана, 1,1,2,2-тетрахлорэтана, тетрахлорэтена, трибромметана, трихлорметана, 1,1,1-трихлорэтана, 1,1,2-трихлорэтана и трихлорэтена и доводят объемы растворов до метки метанолом.

Основные градуировочные растворы хранят не более 1 месяца при температуре 2–10 °С или не более 6 месяцев при температуре –(12–24) °С в герметично закрытых емкостях. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

8.4.2. Приготовление промежуточных градуировочных растворов ЛГС

Промежуточные градуировочные растворы дибромхлорметана, дихлорбромметана, дихлорметана, 1,2-дихлорпропана, 1,2-дихлорэтана, 1,1-дихлорэтана, 1,1-дихлорэтена, транс-1,2-дихлорэтена, цис-1,2-дихлорэтена, тетрахлорметана, 1,1,1,2-тетрахлорэтана, 1,1,2,2-тетрахлорэтана, тетрахлорэтена, трибромметана, трихлорметана, 1,1,1-трихлорэтана, 1,1,2-трихлорэтана и трихлорэтена с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 в метаноле готовят из основных градуировочных растворов путем разведения. Для этого в мерные колбы вместимостью 10 см^3 помещают 1 см^3 основного градуировочного раствора и доводят объем раствора до метки метанолом.

Промежуточные градуировочные растворы хранят не более 2 месяцев при температуре – (12–24) °С в герметично закрытых емкостях. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

8.4.3. Приготовление промежуточного градуировочного раствора суммы ЛГС.

Промежуточный градуировочный раствор суммы ЛГС готовят из основных и промежуточных градуировочных растворов (п. 8.4.1. и п. 8.4.2) путем разведения в соответствии с табл. 3 следующим образом. Определяют общий объем основных растворов ЛГС, используемых для разведения ($\sum$V, см^3). В стандартный флакон (п. 3.2.9) пипеткой помещают метанол в таком количестве, чтобы объем промежуточного градуировочного раствора суммы ЛГС составил 20 см^3 (т. е. 20–$\sum$V). Затем флакон герметично закупоривают и с

помощью микрошприцев вводят через пробку растворы основных растворов ЛГС. После приготовления раствора пробку заменяют на новую.

Промежуточный градуировочный раствор суммы ЛГС хранят не более 2 месяцев при температуре –(12–24) °С в герметично закрытых емкостях. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

8.4.4. Приготовление промежуточного градуировочного раствора трихлорметана.

Промежуточный градуировочный раствор трихлорметана с массовой концентрацией 0,005 мг/см^3 в метаноле готовят путем ввода в стандартный герметично закупоренный флакон (п. 3.2.9), содержащий 20 см^3 метанола, 100 мм^3 основного раствора трихлорметана.

Промежуточный градуировочный раствор трихлорметана хранят не более 2 месяцев при температуре –(12–24) °С в герметично закрытых емкостях. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

8.4.5. Приготовление градуировочной шкалы № 1.

Градуировочную шкалу готовят в соответствии с табл. 4 путем ввода в стандартные герметично закупоренные флаконы, содержащие по 10 см^3 дистиллированной воды (подготовленной в соответствии с п. 8.3), различных объемов промежуточного градуировочного раствора суммы ЛГС.

Градуировочные растворы шкалы № 1 готовят непосредственно перед использованием.

8.4.6. Приготовление градуировочной шкалы № 2.

Градуировочную шкалу готовят в соответствии с табл. 5 путем ввода в стандартные герметично закупоренные флаконы, содержащие по 10 см^3 дистиллированной воды (подготовленной в соответствии с п. 8.3), различных объемов промежуточного градуировочного раствора трихлорметана.

Градуировочные растворы шкалы № 2 готовят непосредственно перед использованием.

Т а б л и ц а 3 - Приготовление промежуточного раствора суммы ЛГС

ЛГС	Массовая концентрация раствора, используемого для разведения, мг/см^3	Объем раствора, используемого для разведения, мм^3	Массовая концентрация в промежуточном р-ре, мг/см^3
Дибромхлорметан	0,1	40	0,0002
Дихлорбромметан	0,1	40	0,0002
Дихлорметан	1	200	0,01
1,2-Дихлорпропан	1	200	0,01
1,2-Дихлорэтан	1	200	0,01
1,1-Дихлорэтан	1	200	0,01
1,1-Дихлорэтен	0,1	60	0,0003
Транс-1,2-Дихлорэтен	1	200	0,01
Цис-1,2-Дихлорэтен	1	200	0,01
Тетрахлорметан	0,1	20	0,0001
1,1,1,2-Тетрахлорэтан	0,1	20	0,0001
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	0,1	60	0,0003
Тетрахлорэтен	0,1	20	0,0001
Трибромметан	1	10	0,0005
1,1,1-Трихлорэтан	0,1	20	0,0001
1,1,2-Трихлорэтан	1	200	0,01
Трихлорэтен	0,1	10	0,00005
Трихлорметан	0,1	20	0,0001

Примечание: *Допускается в качестве градуировочных растворов использовать растворы с другой массовой концентрацией с корректировкой схемы приготовления растворов.*

Таблица 4 - Приготовление градуировочной шкалы № 1

Номер р-ра	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Вещество	Объем промежуточного градуировочного р-ра суммы ЛГС, $мм^3$									Массовая концентрация вещества в градуировочном р-ре, $мг/дм^3$								
Дибромхлорметан	10	20	40	80	100	200	300	—	—	0,0002	0,0004	0,0008	0,0016	0,002	0,004	0,006	—	—
Дихлорбромметан	10	20	40	80	100	200	300	—	—	0,0002	0,0004	0,0008	0,0016	0,002	0,004	0,006	—	—
Дихлорметан	10	20	40	80	100	200	—	—	—	0,01	0,02	0,04	0,08	0,1	0,2	—	—	—
1,2-Дихлорпропан	10	20	40	80	100	200	—	—	—	0,01	0,02	0,04	0,08	0,1	0,2	—	—	—
1,2-Дихлорэтан	10	20	40	80	100	200	—	1	5	0,01	0,02	0,04	0,08	0,1	0,2	—	0,001	0,005
1,1-Дихлорэтан	10	20	40	80	100	200	—	1	5	0,01	0,02	0,04	0,08	0,1	0,2	—	0,001	0,005
1,1-Дихлорэтен	10	20	40	80	100	200	—	—	—	0,0003	0,0006	0,0012	0,0024	0,003	0,006	—	—	—
Транс-1,2-Дихлорэтен	10	20	40	80	100	200	—	—	—	0,01	0,02	0,04	0,08	0,1	0,2	—	—	—
Цис-1,2-Дихлорэтен	10	20	40	80	100	200	—	—	—	0,01	0,02	0,04	0,08	0,1	0,2	—	—	—
Тетрахлорметан	10	20	40	80	100		—	—	—	0,0001	0,0002	0,0004	0,0008	0,001		—	—	—
1,1,1,2-Тетрахлорэтан	10	20	40	80	100	200	—	—	—	0,0001	0,0002	0,0004	0,0008	0,001	0,002	—	—	—
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	10	20	40	80	100	200	—	—	—	0,0003	0,0006	0,0012	0,0024	0,003	0,006	—	—	—
Тетрахлорэтен	10	20	40	80	100	200	—	—	—	0,0001	0,0002	0,0004	0,0008	0,001	0,002	—	—	—
Трибромметан	10	20	40	80	100	200	—	—	—	0,0005	0,001	0,002	0,004	0,005	0,010	—	—	—
Трихлорметан	10	20	40	80	100	200	—	—	—	0,0001	0,0002	0,0004	0,0008	0,001	0,002	—	—	—
1,1,1-Трихлорэтан	10	20	40	80	100	200	—	—	—	0,0001	0,0002	0,0004	0,0008	0,001	0,002	—	—	—
1,1,2-Трихлорэтан	10	20	40	80	100	200	—	1	5	0,01	0,02	0,04	0,08	0,1	0,2	—	0,001	0,005
Трихлорэтен	10	20	40	80	100	—	—	—	—	0,00005	0,0001	0,0002	0,0004	0,0005	—	—	—	—

Примечание: *Допускается в качестве градуировочных растворов использовать растворы с другой массовой концентрацией с корректировкой схемы приготовления растворов.*

Т а б л и ц а 5 - Приготовление градуировочной шкалы № 2 ***(для анализа проб воды с высоким содержанием трихлорметана)***

Номер ра-ра	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
ЛГС	Объем промежуточного градуировочного р-ра трихлорметана, $мм^3$						Массовая концентрация в градуировочном р-ре, $мг/дм^3$					
Трихлорметан	10	20	40	100	150	300	0,005	0,01	0,02	0,05	0,075	0,15

8.5. Построение градуировочной характеристики

Градуировку хроматографа проводят в условиях проведения измерений (см. п. 9.2). В программе управления выбирают режим измерения факторов отклика по методу абсолютной градуировки.

Процедуру градуировки проводят для каждого градуировочного раствора. Затем с помощью программного модуля градуировки управляющей программы строят градуировочные графики для каждого анализируемого вещества и вычисляют относительные градуировочные коэффициенты A_i, которые используют при обработке результатов (см. п.10).

При использовании линейной градуировочной характеристики коэффициенты корреляции для каждой градуировочной характеристики должны быть не менее 0,98.

Градуировку хроматографа проводят не реже 1-го раза в месяц, а также при замене хроматографической колонки или после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования.

Проверку стабильности градуировочной характеристики осуществляют ежедневно по результатам двух параллельных измерений одного из градуировочных растворов градуировочной шкалы № 1 и одного из градуировочных растворов градуировочной шкалы № 2. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если полученное значение массовой концентрации градуировочного раствора отличается от аттестованного значения массовой концентрации градуировочного раствора не более чем на 0,84 δ (значение показателя точности δ, см. в табл. 2).

Примечание: *Допускается ограничивать обработку результатов контроля стабильности градуировочной характеристики 3-мя показателями. При выборе перечня показателей, по которому предполагается проводить контроль, принимают во внимание следующие факторы: частота обнаружения в реальных пробах; времена удерживания (желательно: начало, середина и конец хроматограммы).*

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение этого раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

Кроме того, периодически проводят контроль чистоты используемых флаконов и воздуха в помещении. Для этого проводят измерения содержания ЛГС во флаконе с 10 $см^3$ воды, подготовленной в соответствии с п. 8.3.

Компоненты идентифицируют по абсолютным временам удерживания.

Пример типичной хроматограммы определяемых соединений представлен в Приложении 2.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений массовых концентраций летучих галогенорганических соединений выполняют следующие операции.

9.1. Подготовка аппаратуры

Газовый хроматограф, детектор и автосэмплер выводят на рабочий режим в соответствии с условиями, указанными в п. 8.1. На компьютере в программе управления активизируют метод анализа.

9.2. Подготовка пробы и выполнение измерений

Анализируемую пробу (10 $см^3$) с помощью пипетки вместимостью 10–20 $см^3$ помещают в стандартный флакон вместимостью 20 $см^3$, герметично укупоривают, устанавливают в карусель автосэмплера и термостатируют в течение 20 мин при встряхивании флакона с пробой или 30 мин без встряхивания при температуре 70 °С. Отбор проб из флаконов и ввод в газовую линию осуществляется посредством нагреваемой соединительной линии при условиях, указанных в п. 8.1. В каждой серии проб проводят контроль чистоты посуды, чистоты дистиллированной воды.

Хроматографирование проводят при условиях, указанных в п. 8.1. Компоненты идентифицируют по абсолютным временам удерживания в соответствии с градуировкой. Отклонение абсолютного времени удерживания определяемого компонента от установленного при градуировке не должно превышать 20 с.

Примечание: *Для исключения грубого промаха за счет разгерметизации флакона в автосэмплере используют два флакона с пробой. По полученным хроматограммам оценивают результаты двух измерений. В том случае, когда расхождение между ними не превышает ~50 %, регистрируют первый результат, если же разница между измерениями значительно превышает 50 %, то из полученных результатов выбирают больший.*

В случае, когда массовая концентрация хотя бы одного ЛГС в анализируемой пробе воды выше верхней точки градуировочной характеристики, пробу следует разбавить дистиллированной водой (подготовленной в соответствии с п. 8.3) и провести измерение концентрации этого ЛГС повторно. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления.

10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений массовых концентраций ЛГС выполняют с помощью управляющей программы в соответствии с градуировочными характеристиками или по формуле:

$$X = \frac{S_x}{A_i}, \quad \text{мг/дм}^3,$$

где

X – массовая концентрация определяемого ЛГС в пробе, мг/дм^3;

S_x – площадь пика определяемого ЛГС, мВ*с;

A_i – относительный градуировочный коэффициент, мВ*с*см^3/мг (см. п. 8.5).

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений в протоколе представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, \ P = 0,95$$

где $\Delta = \delta * 0,01 * X$,

δ - значение показателя точности (см. табл. 2).

Результаты измерений при занесении в протокол анализа округляют с точностью до:

при массовой концентрации

от 0,00005 мг/дм^3 до 0,0001 мг/дм^3	- 0,000001 мг/дм^3;
свыше 0,0001 мг/дм^3 до 0,001 мг/дм^3	- 0,00001 мг/дм^3;
свыше 0,001 мг/дм^3 до 0,01 мг/дм^3	- 0,0001 мг/дм^3;
свыше 0,01 мг/дм^3 до 0,1 мг/дм^3	- 0,001 мг/дм^3;
свыше 0,1 мг/дм^3 до 1 мг/дм^3	- 0,01 мг/дм^3.
свыше 1 мг/дм^3	- 0,1 мг/дм^3.

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в табл. 6.

12.2. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в табл. 6.

Таблица 6 - Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	**Предел повторяемости** (для двух результатов измерений), (при P=0,95), **r, %**	**Предел воспроизводимости** (для двух результатов измерений), (при P=0,95), **R, %**
Дибромхлорметан		
от 0,0002 до 0,001 вкл.	37	50
св. 0,001 до 0,05 вкл.	28	39
Дихлорбромметан		
от 0,0002 до 0,001 вкл.	34	48
св. 0,001 до 0,05 вкл.	25	34
Дихлорметан		
от 0,01 до 0,1 вкл.	31	42
св. 0,1 до 8,0 вкл.	20	28
1,2-Дихлорпропан		
от 0,01 до 0,1 вкл.	31	42
св. 0,1 до 0,4 вкл.	25	34
1,2-Дихлорэтан		
от 0,001 до 0,005 вкл.	34	49
св.0,005 до 0,1	25	35
1,1-Дихлорэтан		
от 0,001 до 0,01 вкл.	34	48
св.0,01 до 0,2	26	34
1,1-Дихлорэтен		
от 0,0003 до 0,003 вкл.	34	48
св. 0,003 до 0,2 вкл.	25	34

Диапазон измерений, мг/дм^3	**Предел повторяемости** (для двух результатов измерений), (при P=0,95), **r, %**	**Предел воспроизводимости** (для двух результатов измерений), (при P=0,95), **R, %**
транс-1,2-Дихлорэтен от 0,01 до 0,2 вкл.	25	34
цис-1,2-Дихлорэтен от 0,01 до 0,2 вкл.	25	34
Тетрахлорметан от 0,0001 до 0,0005 вкл. св. 0,0005 до 0,03 вкл.	45 31	62 42
1,1,1,2-Тетрахлорэтан от 0,0001 до 0,001 вкл. св. 0,001 до 0,01 вкл. св. 0,01 до 0,2 вкл.	45 31 26	64 42 34
1,1,2,2-Тетрахлорэтан от 0,0003 до 0,01 вкл. св. 0,01 до 0,4 вкл.	39 25	56 34
Тетрахлорэтен от 0,0001 до 0,01 вкл. св. 0,01 до 0,04 вкл.	39 25	56 34
Трибромметан от 0,0005 до 0,01 вкл. св. 0,01 до 0,1 вкл.	31 25	45 34
Трихлорметан от 0,0001 до 0,0005 вкл. св. 0,0005 до 0,01 вкл. от 0,01 до 0,2 вкл.	45 39 25	64 56 34
1,1,1-Трихлорэтан от 0,0001 до 0,001 вкл. св. 0,001 до 0,01 вкл. от 0,01 до 0,1 вкл. св. 0,1 до 10 вкл.	48 39 31 20	67 56 42 28
1,1,2-Трихлорэтан от 0,001 до 0,01 вкл. св. 0,01 до 0,2 вкл.	31 23	45 34
Трихлорэтен от 0,00005 до 0,0001 вкл. св. 0,0001 до 0,0005 вкл. от 0,0005 до 0,06 вкл.	50 42 25	73 59 34

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

13.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности и среднеквадратического отклонения повторяемости и промежуточной прецизионности).

13.2. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля:

Анализируют образец для контроля, приготовленный с использованием ГСО или вещества гарантированной чистоты. Результат контрольной процедуры $К_к$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$К_к = /X - C/, \text{ где}$$

Х–результат анализа, мг/дм^3;

С–аттестованное значение определяемого вещества в образце для контроля, мг/дм^3.

Для оценки качества процедуры выполнения анализа рассчитывают норматив контроля К (мг/дм^3) по формуле:

$$К = Х \times \delta_л \times 0,01,$$

где $\pm$ $\delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК.

Примечание: На первом этапе допускается считать $\delta_л = 0,84 \times \delta$, где δ – показатель точности МВИ (табл. 2).

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$К_к \le К,$$

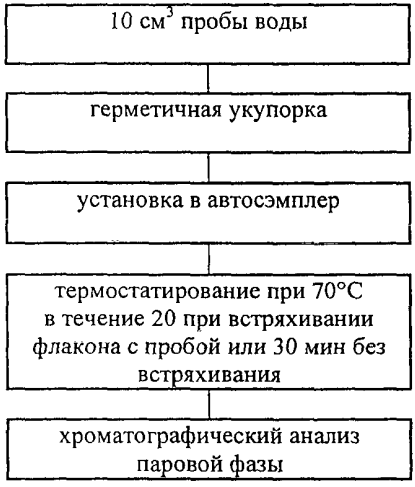
процедуру анализа признают удовлетворительной. Претензии к качеству процесса измерений не предъявляют.

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

13.3. Процедуру контроля стабильности показателей качества результатов анализа (повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности) проводят в соответствии с порядком, установленным в лаборатории.

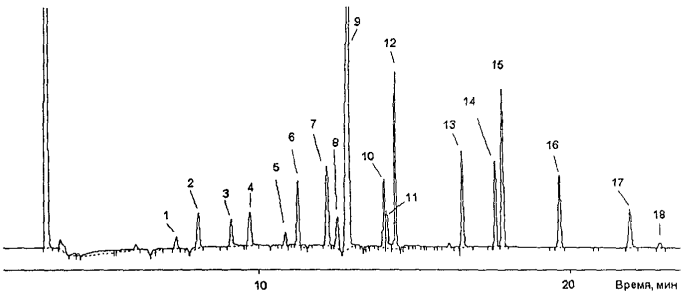
ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Блок-схема анализа летучих галогенорганических соединений



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Пример типичной хроматограммы летучих галогенорганических соединений



1 – 1,1-Дихлорэтен
2 – Дихлорметан
3 – транс 1,2-Дихлорэтен
4 – 1,1-Дихлорэтан
5 – цис 1,2-Дихлорэтен
6 – Трихлорметан
7 – 1,1,1-Трихлорэтан
8 – 1,2-Дихлорэтан
9 – Тетрахлорметан
10 – Трихлорэтен
11 – 1,2-Дихлорпропан
12 – Дихлорбромметан
13 – 1,1,2-Трихлорэтан
14 – Дибромхлорметан
15 – Тетрахлорэтен
16 – 1,1,1,2-Тетрахлорэтан
17 – Трибромметан
18 – 1,1,2,2-Тетрахлорэтан

2727

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.11.118 / 2009

Методика выполнения измерений массовых концентраций летучих галогенорганических
наименование измеряемой величины; объекта
соединений в питьевых, природных и сточных водах методом газовой хроматографии,
и метода измерений
разработанная Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» (г. Москва),
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.
Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов
по разработке методики выполнения измерений
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Г.И. Терентьев

Дата выдачи: 20.10.2009

Срок действия: -----

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: gost.e-ecolog.ru

МЕТРОН

Приложение к свидетельству № 223.1.01.11.118 / 2009
об аттестации методики выполнения измерений
массовых концентраций летучих галогенорганических соединений
в питьевых, природных и сточных водах *методом газовой хроматографии*

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости и предела воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %	Предел воспроизводимости (относительное значение *допускаемого* расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях при вероятности *P=0,95*), R, %
Дибромхлорметан					
от 0,0002 до 0,001 вкл.	13	18	12	37	50
св. 0,001 до 0,05 вкл.	10	14	7	28	39
Дихлорбромметан					
от 0,0002 до 0,001 вкл.	12	17	10	35	48
св. 0,001 до 0,05 вкл.	9	12	7	25	34
Дихлорметан					
от 0,01 до 0,1 вкл.	11	15	8	30	42
св. 0,1 до 8,0 вкл.	7	10	6	20	28
1,2-Дихлорпропан					
от 0,01 до 0,1 вкл.	11	15	8	30	42
св. 0,1 до 0,4 вкл.	9	12	7	25	34
1,1-Дихлорэтан					
от 0,001 до 0,01 вкл.	12	17	10	35	48
св. 0,01 до 0,2 вкл.	9	12	7	30	34
1,2-Дихлорэтан					
от 0,001 до 0,005 вкл.	12	17,5	8	35	49
св. 0,005 до 0,1 вкл.	9	12,5	6	25	35
1,1-Дихлорэтен					
от 0,0003 до 0,003 вкл.	12	17	10	35	48
св. 0,003 до 0,2 вкл.	9	12	7	25	34
транс-1,2-Дихлорэтен					
от 0,01 до 0,2 вкл.	9	12	7	25	34
цис-1,2-Дихлорэтен					
от 0,01 до 0,2 вкл.	9	12	7	25	34
Тетрахлорметан					
от 0,0001 до 0,0005 вкл.	16	22	15	46	62
св. 0,0005 до 0,03 вкл.	11	15	8	30	42
1,1,2,2-Тетрахлорэтан					
от 0,0003 до 0,01 вкл.	14	20	10	40	56
св. 0,01 до 0,4 вкл.	9	12	7	25	34
1,1,1,2-Тетрахлорэтан					
от 0,0001 до 0,001 вкл.	16	23	10	46	64
св. 0,001 до 0,01 вкл.	11	15	7	30	42
св. 0,01 до 0,2 вкл.	9	12	7	25	34
1,1,2,2-Тетрахлорэтен					
от 0,0001 до 0,01 вкл.	14	20	10	40	56
св. 0,01 до 0,04 вкл.	9	12	7	25	34
Трибромметан					
от 0,0005 до 0,01 вкл.	11	16	12	34	45
св. 0,01 до 0,1 вкл.	9	12	6	24	34

[1] соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0,95), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях при вероятности P=0,95), R, %
Трихлорметан					
от 0,0001 до 0,0005 вкл.	16	23	21	50	64
св. 0,0005 до 0,01 вкл.	14	20	10	40	56
св. 0,01 до 0,2 вкл.	9	12	7	25	34
1,1,1-Трихлорэтан					
от 0,0001 до 0,001 вкл.	17	24	16	50	67
св. 0,001 до 0,01 вкл.	14	20	10	40	56
от 0,01 до 0,1 вкл.	11	15	8	30	42
св. 0,1 до 10 вкл.	7	10	5	20	28
Трихлорэтен					
от 0,00005 до 0,0001 вкл.	18	26	14	53	73
св. 0,0001 до 0,0005 вкл.	15	21	12	43	59
от 0,0005 до 0,06 вкл.	9	12	7	25	34
1,1,2 -Трихлорэтан					
от 0,001 до 0,01 вкл.	11	16,5	6	33	46
св. 0,01 до 0,2 вкл.	8	13,5	5	27	38

2 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений. Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» О.В.Кочергина

[1] относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2

gost.e-ecolog.ru