МУНИЦИПАЛЬНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
города Дзержинска
"РЕГИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР экологического мониторинга "

Аккредитованная метрологическая служба
Аккредитованный Аналитический отдел

МКХА РЦэм № 06-05
(взамен МКХА РЦэм № 06-95)

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

ПРИРОДООХРАННЫЙ НОРМАТИВНЫЙ ДОКУМЕНТ ПНД Ф 14.1:2:4.10-95

МЕТОДИКА

выполнения измерений массовой концентрации
летучих хлорированных углеводородов (ЛХУ)
в питьевых, хозяйственно-бытовых и поверхностных
водах методом газо-жидкостной хроматографии

г. Дзержинск
2005 г.

gost.e-ecolog.ru

МКХА РЦэм № 06-05
(взамен МКХА РЦэм № 06-95)

М Е Т О Д И К А В Ы П О Л Н Е Н И Я И З М Е Р Е Н И Й

МВИ массовой концентрации
летучих хлорированных углеводородов (ЛХУ)
в питьевых, хозяйственно-бытовых и поверхностных водах методом газо-жидкостной хроматографии

УТВЕРЖДЕНА
Директором МП «РЦэм»
В.А.Савраскиным
_____2005 г.

ПРИРОДООХРАННЫЙ НОРМАТИВНЫЙ ДОКУМЕНТ ПНД Ф 14.1:2:4.10-95

Настоящая методика выполнения измерений (МВИ) предназначена для лабораторий, контролирующих качество питьевой, хозяйственно-бытовой и поверхностной воды на содержание в ней летучих хлорированных углеводородов (ЛХУ) в следующих диапазонах концентраций:

- хлороформ - (0,002-0,35) мг/л
- 1,2 дихлорэтан - (0,1 - 6,0) мг/л
- четыреххлористый углерод - (0,0003-0,02) мг/л
- трихлорэтилен - (0,002-0,35) мг/л
- тетрахлорэтилен - (0,001-0,16) мг/л

и устанавливает порядок их определения методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Диапазон измерения всех компонентов может быть расширен в 5 - 10 раз разбавлением пробы без потери точности.

МКХА разработана в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 и с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

Область использования МКХА: лаборатория контроля качества воды.

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Относительная расширенная неопределённость измерений[1] концентрации каждого из ЛХУ (при коэффициенте охвата 2) при

[1] *Численно равна границе относительной погрешности результата измерений при доверительной вероятности 0,95.*

реализации методики в одной лаборатории не превышает 25 % (отн.) во всем диапазоне определяемых концентраций.

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

2.1. Средства измерений

2.1.1.	Хроматограф газовый серии "Цвет-800" с детектором плостоянной скорости рекомбинации	-ТУ4215-002-04681267-02
2.1.2.	Аппаратно-программный комплекс для автоматизации хроматографического анализа "Полихром"	- ТУ 25-7473.0009-94 ТОО"ИнфоХром" г. Москва
2.1.3.	Устройство дозирования равновесного пара «Фаза»	-5Е2.840.141ПС
2.1.4.	Секундомер класса 3, цена деления секундной шкалы 0,2 с	- ГОСТ 5272-78Б
2.1.5.	Весы лабораторные общего назначения 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200г	- ГОСТ 24104-2001
2.1.6.	Меры массы Г-2-210	- ГОСТ 7328-2001
2.1.7.	Колбы мерные 2-50-2	- ГОСТ 1770-74
2.1.8.	Пипетки 1-2-2-1, 1-2-2-5, 1-2-2-10	- ГОСТ 29228-91
2.1.9.	Микрошприц МШ-10	- ТУ 2.833.106-83

2.2. Вспомогательные устройства

2.2.1.	Стандартные пенициллиновые флаконы вместимостью 15 $см^3$	- ТУ 64-2-10-77
	с резиновыми пробками	- ТУ 38006-108-78
	с прокладками из пленки фторопластовой	- ГОСТ 24222-90
2.2.2.	Бытовой фильтр "Родник"	- ТУ 6-00-1028844-043
2.2.3.	Колонка разделительная, изготовленная РЦэм, г. Дзержинск	-ТУ ЭМ 5.142.019
2.3.	Реактивы и материалы	
2.3.1.	Вода дистиллированная	- ГОСТ 6709-77
2.3.2.	Этиленгликоль	- ГОСТ 19710-83
2.3.3.	Хлороформ (ХФ)	- ГСО 7288-96
2.3.4.	1,2-дихлорэтан (ДХЭ)	- ГСО 7332-96
2.3.5.	Углерод четыреххлористый (ЧХУ)	- ГСО 7213-95
2.3.6.	Трихлорэтилен (ТХЭ)	- ГОСТ 9976-83
2.3.7.	Тетрахлорэтилен (ТеХЭ)	- ГСО 7423-97
2.3.8.	Азот газообразный технический 1-го сорта	- ГОСТ 9293-74

Примечание:

1.Все используемые средства измерений должны быть поверены в соответствии с ПР.50.2006.94 "ГСИ. Порядок проведения поверки средств измерений"

2.Разрешается применять средства измерения, устройства, материалы и реактивы с техническими и метрологическими характеристиками, не уступающими указанным выше, а также импортные реактивы, по квалификации не ниже указанных в МКХА.

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения содержания летучих хлорированных углеводородов (ЛХУ) в питьевых, хозяйственно-бытовых и поверхностных водах выполняют методом газо-жидкостной хроматографии с использованием селективного высокочувствительного к хлорорганическим соединениям детектора постоянной скорости рекомбинации (ДПР).

Метод основан на газохроматографическом анализе паровой фазы, находящейся в термодинамическом равновесии с анализируемым раствором.

4.ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

Таблица 1

Физико-химические свойства ЛХУ

Наименование вещества	**Формула**	**Молярная масса г/моль**	**$T_{кип.}$, °С**	**Плотность, г/см^3**	**Растворимость в воде, г/л**
Хлороформ	$CHCl_3$	119,37	61,27	1,498	7,3
Углерод четыреххлористый	CCl_4	153,81	76,8	1,632	1,16
1,2-дихлорэтан	$C_2H_4Cl_2$	98,95	83,7	1,258	8,7
Трихлорэтилен	C_2HCl_3	131,38	86,9	1,440	1,1
Тетрахлорэтилен	C_2Cl_4	165,82	121,2	1,62	0,1

Таблица 2

Гигиенические нормативы ЛХУ

Наименование вещества	**Сан ПиН 2.1.4.1074-01 мг/л**	**ГН 2.1.5.1316-03, мг/л**	**Перечень рыбохозяйственных нормативов, мг/л**
Хлороформ	0,2	0,1	0,005
Углерод четыреххлористый	0,006	0,002	0,000014
1,2-дихлорэтан	н.н.	н.н.	0,1
Трихлорэтилен	н.н.	н.н.	0,01
Тетрахлорэтилен	н.н.	н.н.	0,16

4.1. При выполнении измерений содержания ЛХУ в воде соблюдают требования, изложенные в следующих нормативных документах:

-Основные правила безопасной работы в химических лабораториях, Изд. ВНИИТБХП, 1979 г.;

- Требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79;

- Требования, изложенные в Руководстве по эксплуатации газового хроматографа «Цвет-800» по мерам безопасности.

4.2.Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

4.3. Содержание вредных веществ в воздухе лабораторного помещения не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88.

4.4. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-79.

4.5. Все работы по подготовке пробы проводят в вытяжном шкафу при работающей вентиляции.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений допускают лиц, удовлетворяющих следующим требованиям:

- высшее или среднее специальное образование
- опыт работы в химической лаборатории
- знакомство с методом газовой хроматографии
- навыки практической работы с персональным компьютером.

Эти лица в процессе подготовки до начала самостоятельной работы должны изучить методику, освоить применяемую ЭВМ - программу обработки хроматографической информации применительно к реальным хроматограммам.

Критерий подготовленности к самостоятельной работе: уложиться в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур раздела 10 "Контроль точности результатов измерений".

6.УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

6.1. При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- Температура рабочего помещения от +10°С до +30°С
- Относительная влажность воздуха не более 80 %
- Давление воздуха от 84 до 106,7 кПа (630-800 мм рт. ст.)
- Напряжение переменного тока 220 ± 10 В
- Частота переменного тока 50 ± 1 Гц
- Механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работоспособность хроматографа, должны быть исключены.

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- подготовка хроматографа к работе
- подготовка воды, используемой для приготовления градуировочных растворов
- отбраковка пенициллиновых флаконов
- приготовление градуировочных смесей
- установление градуировочных характеристик;

7.1. Подготовка хроматографа к работе

Включение хроматографа проводят в соответствии с эксплуатационной документацией на хроматограф.

Разделительную колонку подсоединяют к детектору. Проверяют герметичность соединений, устанавливают рабочий режим хроматографического анализа:

- температура колонки - 80° С
- температура детектора - 190° С
- температура крана-дозатора - 140° С
- расход газа-носителя (азота) - 30 $см^3$/мин.

Ориентировочное время анализа 15 мин. Порядок выхода и ориентировочное время удерживания ЛХУ:

- хлороформ - 170 с
- 1,2-дихлорэтан - 205 с
- Четыреххлористый углерод - 245 с
- Трихлорэтилен - 305 с
- Тетрахлорэтилен - 710 с

Пример хроматограммы приведен в *Приложении 1 на Рис.1.*

7.2.Подготовка воды, используемой для приготовления градуировочных растворов.

Вода, используемая для приготовления растворов, должна быть очищена на угольном сорбенте бытового фильтра «Родник» и проверена на содержание примесей по МВИ (нулевой опыт).

7.3. Отбраковка пенициллиновых флаконов

Отбраковка пенициллиновых флаконов проводится согласно *Приложению 2.*

7.4. Приготовление градуировочных смесей

Градуировочные смеси готовят введением от 2 до 50 мкл аттестованной смеси – раствора ЛХУ в этиленгликоле, в очищенную воду, подготовленную к анализу по п.7.2 настоящей МВИ и помещенную в пенициллиновый флакон. Смесь вводят микрошприцем на 10 мкл, повторяя процедуру нужное число раз для получения заданного объёма.

Приготовление аттестованных смесей ЛХУ описано в *Приложении 3.*

Готовят 10 отобранных флаконов и в каждый из них пипеткой вводят 5 мл воды, подготовленной в соответствии п.7.2. Не закрывая флаконы, шприцем на 10 мкл вводят в них следующие объёмы аттестованного раствора (в мкл): 2, 2, 10, 10, 20, 20, 35, 35, 50, 50. После ввода в каждый флакон аттестованного раствора его немедленно закрывают резиновой пробкой с тефлоновой прокладкой. В результате получают 5 аттестованных пятикомпонентных смесей, каждой по 2 флакона.

Рассчитывают концентрацию X_i (мкг/л) каждого компонента в каждом флаконе по формуле

$$X=0,2*V_i * C, \qquad (1)$$

где: V_i - объём введенного во флакон аттестованного раствора, (мкл)

C - концентрация компонента в аттестованном растворе (мг/л).

В качестве примера в таблице 3 приведены значения концентраций компонентов в градуировочных растворах, полученные по формуле (1) для номинальных значений массовых концентраций в аттестованных растворах 1 и 2, приведенных в *Приложении 3* (*Табл. 1*).

Таблица 3

Объем введенного аттестованного раствора, мкл	**Массовая концентрация компонента, мкг/л**				
	Раствор № 1				**Раствор №2**
	ХФ	**ЧХУ**	**ТХЭ**	**ТеХЭ**	**ДХЭ**
2	1,16	0,136	1,11	0,36	40,2
10	5,78	0,678	5,54	1,80	201
20	11,56	1,36	11,08	3,60	402
35	20,23	2,37	19,39	6,30	704
50	28,90	3,39	27,7	9,00	1006

7.5. Установление градуировочных характеристик

7.5.1. Градуировочную характеристику для каждого компонента, выражающую зависимость высоты пика X_i ЛХУ от его концентрации Y_i в градуировочном растворе, устанавливают по подготовленной серии градуировочных смесей. Количество смесей равно $n=5$, число параллельных измерений с каждой смесью равно $m=2$.

Выполняют анализ подготовленных флаконов с аттестованными пробами в соответствии с разделом 9 настоящей МКХА. Начинать градуировку следует с анализа наиболее разбавленного раствора.

Ни для одного компонента ни в одном градуировочном растворе относительное максимальное расхождение сигналов r_x не должно превышать 0,14, где

$$r_x = \left| \frac{X_1 - X_2}{\overline{X}} \right| = 2 \left| \frac{X_1 - X_2}{X_1 + X_2} \right| \qquad (2)$$

7.5.2. Градуировочная характеристика для каждого компонента нелинейна и удовлетворяет формуле

$$X = \frac{Y}{K_1 Y + K_0} \qquad (3)$$

где: K_0 и K_1 – коэффициенты градуировочной характеристики
Y_i – концентрация компонента, мг/л
X_i – высота пика, мВ.

Расчет коэффициентов K_0 и K_1 для каждого компонента проводится автоматической системой обработки данных «Полихром для Windows» по найденной совокупности $n=5$ пар значений (X_i , Y_i) "взвешенным методом" наименьших квадратов.

Градуировку хроматографа в пределах указанного диапазона концентраций проводят 1 раз в месяц, после длительного перерыва в работе или при превышении норматива контроля точности (п.10.3.).

7.6. Отбор проб воды

Пробы воды отбираются в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб» в плотно закрываемые стеклянные сосуды. Под пробку подкладывается фторопластовая пленка.

Перед отбором пробы сосуд не менее 2 раз споласкивается водой, подлежащей исследованию. Затем сосуд заполняется водой доверху и плотно закрывается.

Вода должна быть подвергнута анализу в день отбора. В противном случае пробы необходимо хранить в холодильнике не более суток при температуре 5-7° С, не проводя вскрытия.

8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений содержания ЛХУ в питьевых, хозяйственно-бытовых, поверхностных и очищенных сточных водах выполняют следующие операции:

8.1. Контролируют выход хроматографа на режим работы в соответствии с п.7.1. настоящей МКХА.

8.2. Проводят "холостой" опыт с водой, очищенной по процедуре п.7.2. настоящей МКХА.

8.3. При отсутствии сигнала проводится анализ. Пипеткой отбирают 5 мл исследуемой воды и вводят во флакон. Закрывают флакон резиновой пробкой с фторопластовой прокладкой. Флакон устанавливают в контейнер и плотно закрывают крышкой. Контейнер с флаконом переворачивают «вниз крышкой» и выдерживают в таком положении не менее 20 минут для установления термодинамического равновесия между жидкой и паровой фазой.

8.4. Накалывают флакон на иглу устройства дозирования равновесного пара «Фаза», кран которой находится в положении 1 («накачка»).

8.5. Через 2 минуты переводят кран в положение 2 («анализ») на 2-3 секунды, а затем снова в положение 1.

8.6. Записывают хроматограмму.

8.7. Если содержание ЛХУ в анализируемой пробе выходит за верхний предел диапазона градуировки, пробу разбавляют в 5-10 раз. Для этого пипеткой вместимостью 1 мл отбирают анализируемую пробу, вводят во флакон объём 0,5 или 1 мл, доводят до 5 мл очищенной водой и вновь анализируют.

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет содержания ЛХУ в пробе (мг/л) выполняется в автоматическом режиме с использованием аппаратно-программного комплекса «Полихром для Windows» по формуле

$$Y_i = \frac{K_0 \cdot X_i}{1 - K_1 \cdot X_i} \qquad (4)$$

При разбавлении пробы рассчитывают массовую концентрацию ЛХУ в разбавленной пробе и полученное значение концентрации увеличивают в соответствии с принятым разбавлением.

10. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ.

10.1. Контроль приемлемости выходных сигналов хроматографа при последовательных вводах пробы

Контроль приемлемости выходных сигналов хроматографа проводят одновременно с градуировкой (п.7.5.1.). Используя измеренные значения высот пиков, рассчитывают относительное расхождение r_x по формуле (2), которое не должно превышать 0,14.

При превышении установленного норматива проверяют правильность и стабильность заданных параметров анализа, исправность хроматографа.

10.2. Контроль промежуточной прецизионности измеренных значений концентраций с различием по фактору «время»

Контроль промежуточной прецизионности проводят 1 раз в неделю с использованием градуировочного раствора, соответствующего середине концентрационного диапазона, по всем анализируемым компонентам.

Готовят два флакона с указанным раствором. Один из них анализируют в начале, а другой - в конце рабочей смены, определяя значения хроматографических сигналов (высот) X_1 и X_2. Рассчитывают концентрации Y_1 и Y_2. Максимальное относительное расхождение между измеренными концентрациями, вычисленное по формуле

$$\left|\frac{Y_1 - Y_2}{\overline{Y}}\right| = 2\left|\frac{Y_1 - Y_2}{Y_1 + Y_2}\right| \qquad (5)$$

не должно превышать 0,2.

Проверка выполняется по всем компонентам.

При превышении указанного норматива эксперимент повторяют. В случае повторного превышения выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

10.3. Контроль точности результатов измерений

Контроль точности измерения проводят по всем измеряемым компонентам не реже одного раза в неделю и обязательно после замены колонки и ремонта хроматографа.

Контроль точности измерения концентрации *i*-го вещества выполняют методом «введено-найдено» путём сравнения измеренного значения концентрации *i*-го вещества, полученного при анализе, с аттестованным значением концентрации. Образцами для контроля служат аттестованные в установленном порядке смеси, концентрация которых ($Y_{i,атт}$) отлична от градуировочных.

Измерения проводят два раза и находят значения высот пиков $X_{i,1}$ и $X_{i,2}$. Используя действующее на текущий день значения коэффициентов градуировочной характеристики K_{i0}, K_{i1}, рассчитывают измеренное значение концентраций $Y_{i,1\,изм.}$ и $Y_{i,2\,изм}$ ($Y_{i,k\,изм.}$ $k = 1,2$).

Точность измерения концентрации *i*-го вещества в каждой контрольной точке рассчитывают из соотношения

$$\frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\left|Y_{i,атт.} - Y_{i,k,изм.}\right|}{Y_{i,атт.}} \qquad (6)$$

Наибольшее из полученных для каждого компонента значений не должно превышать 0,25.

Если полученное значение больше 0,25, то необходимо провести проверку режимов работы хроматографа и получить новую градуировочную характеристику.

11. Оформление результатов

Результаты оформляют в рабочей документации исполнителя МКХА.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1.***УТВЕРЖДЕНА И ВВЕДЕНА В ДЕЙСТВИЕ*** - 20 мая 2005 года

2.***РАЗРАБОТЧИКИ:*** Бранцева Т.А., Витенберг А.Г., Доронина А.М. Калмановский В.И., Косткина М.И., Лютова Т.М.

3.***ЗАРЕГИСТРИРОВАНА:*** В реестре МКХА РЦэм за № 06-05

ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Наименование нормативно - технического документа	***Номер пункта МКХА***
ГОСТ Р 8.563-96	Введение
ГОСТ Р ИСО 5725-2002	Введение
ТУ 4215-002-04681267-02	п.2.1.1.
ТУ 25-7473.0009-94	п.2.1.2.
5Е2.840.141ПС	п.2.1.3.
ГОСТ 5272-78Б	п.2.1.4.
ГОСТ 24104-2001	п.2.1.5.
ГОСТ 7328-2001	п.2.1.6.
ГОСТ 1770-74	п.2.1.7.
ГОСТ 29228-91	п.2.1.8.
ТУ 2.833.106-83	п.2.1.9.
ТУ 64-2-10-77	п.2.2.1.
ТУ 38006-108-78	п.2.2.1.
ГОСТ 24222-90	п.2.2.1.
ТУ 6-00-1028844-043	п.2.2.2.
ТУ ЭМ 5.142.019	п.2.2.3.
ГОСТ 6709-77	п.2.3.1.
ГОСТ 19710-83	п.2.3.2.
ГСО 7288-96	п.2.3.3.
ГСО 7332-96	п.2.3.4.
ГСО 7213-95	п.2.3.5.
ГОСТ 9976-83	п.2.3.6.
ГСО 7423-97	п.2.3.7.
ГОСТ 9293-74	п.2.3.8.
ПР.50.2006.94	п.2. примечание
Сан Пин 2.1.4.1074-01	п.4.
ГН 2.1.5.1316-03	п.4.
ГОСТ 12.1.019-79	п.4.1.
ГОСТ 12.1.004-91	п.4.2.
ГОСТ 12.4.009-83	п.4.2.
ГОСТ 12.1.005-88	п.4.3.
12.0.004-79	п.4.4.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

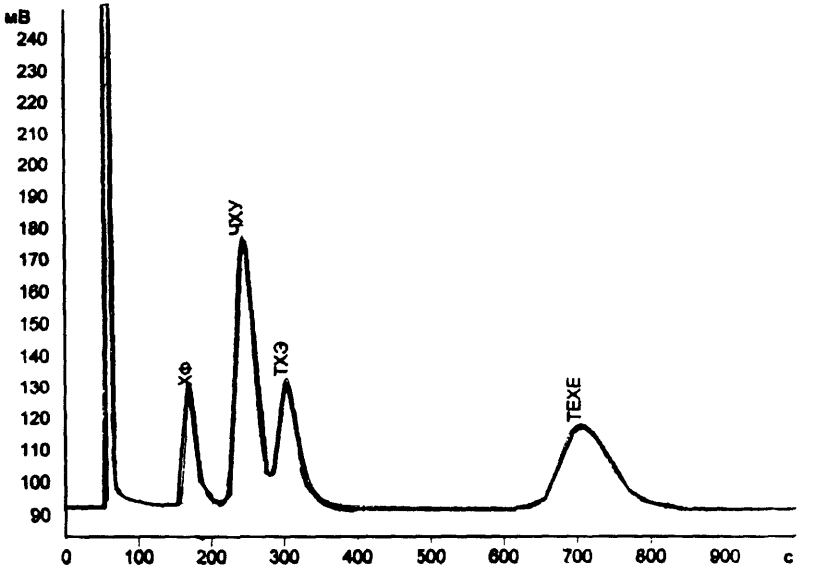

Рис.1.
Пример хроматограммы градуировочного раствора

№	Вещество	Время выхода, с	Концентрация, мг/л	Высота пика, мВ
1	ХФ	173	0,020	36
2	ЧХУ	244	0,0024	83
3	ТХЭ	304	0,018	38
4	ТеХЭ	704	0,007	25

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ИНСТРУКЦИЯ ПО ОТБОРУ ФЛАКОНОВ.

Цель отбора состоит в том, чтобы отобрать партию не менее 10 флаконов, отличающихся по вместимости друг от друга не более чем на 2 %.

1.Применяемые средства измерений

- Весы лабораторные общего назначения 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г - ГОСТ 24104-2001
- Меры массы - ГОСТ 7328-2001
- Термометры типа ТМ-6 - ГОСТ 112-78Е

2.Дистиллированную воду выдерживают в помещении не менее 2-х часов. Измеряют ее температуру термометром ТМ-6 с точностью до 1°С.

3.Взвешивают чистый сухой флакон с пробкой, определяя его массу m_1 г с точностью до 1 мг.

4.Заполняют взвешенный флакон дистиллированной водой под пробку, вытирают его досуха мягкой впитывающей воду тканью, просушивают его не менее 10 мин. и взвешивают повторно, определяя массу m_2 (г) с точностью до 1 мг.

5.Рассчитывают вместимость флакона $V_ф$ см^3 по формуле

$$V_Ф = \frac{m_2 - m_1}{\rho}$$

Маркируют флакон после взвешивания наклеиванием бумажного маркера с номером на боковую стенку флакона. Присвоенный номер вносят в одну строку протокола с результатом взвешивания.

6.Группируют результаты измерения вместимости флаконов в порядке возрастания. Из полученной таблицы в любом месте отбирают подряд не менее 10 флаконов. Определяют медиану выборки $V_{фм}$.

Проверяют условия:

$$\frac{V_{ФМ} - V_{Ф\,min}}{V_{ФМ}} < 0{,}01$$

$$\frac{V_{Ф\,max} - V_{ФМ}}{V_{ФМ}} < 0{,}01$$

Если оба условия выполняются, то полученная партия флаконов пригодна для использования в Методике.

Градуировка и измерение содержания ЛХУ в пробах воды должны проводиться на флаконах из одной партии. При замене партии флаконов другой партией с отличным значением $V_{фл}$ градуировка должна быть проведена заново.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ПРИГОТОВЛЕНИЕ АТТЕСТОВАННОЙ СМЕСИ, ПРИМЕНЯЕМОЙ ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ЛЕТУЧИХ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПИТЬЕВЫХ, ХОЗЯЙСТВЕННО - БЫТОВЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

1.НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

Настоящее руководство предназначено для приготовления аттестованных смесей летучих хлорированных углеводородов (ЛХУ): 1,2 - дихлорэтана (ДХЭ), хлороформа (ХФ), четыреххлористого углерода (ЧХУ), трихлорэтилена (ТХЭ) и тетрахлорэтилена (ТеХЭ), применяемых в качестве исходных для приготовления градуировочных смесей, используемых в методике количественного анализа питьевой, хозяйственно-бытовой и поверхностной воды на содержание ЛХУ. Аттестованная смесь представляет собой раствор в этиленгликоле определяемых компонентов.

Аттестация растворов проводится в соответствии с МИ 1992-98.

Таблица 1

Метрологические характеристики аттестованных растворов

Номер аттестованного раствора	**Аттестуемый компонент**	**Номинальное значение массовой концентрации, мг/л**	**Относительная расширенная неопределенность приписанного значения концентрации*, % (отн.)**
1	ХФ	2,89	2,2
	ЧХУ	0,34	10
	ТХЭ	2,77	2,7
	ТЕХЭ	0,90	4,7
2	ДХЭ	101	1,1

** Соответствует границе относительной погрешности приписанного значения концентрации при доверительной вероятности 0,95.*

Допустимое отклонение приписанного при аттестации значения концентрации любого компонента от приведенного в таблице 1 номинального значения концентрации не превышает ± 10% (отн.).

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ.

- Весы лабораторные общего назначения 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г типа ВЛР-200 - ГОСТ 24104-2001
- Меры массы Г-2-210 - ГОСТ 7328-2001

- Колбы мерные 2-50-2 - ГОСТ 1770-74
- Пипетки 1-2-2-1, 1-2-2-5 - ГОСТ 29228-91
- Микрошприц МШ-10М - ТУ 2.833.106
- Микрошприц МШ-50М -ТУ 2.833.104
- Этиленгликоль - ГОСТ 19710-83
- ХФ - ГСО 7288-96
- ЧХУ - ГСО 7213-95
- ТХЭ - ГОСТ 9976-83
- ТЕХЭ - ГСО 7423-97
- 1,2 ДХЭ - ГСО 7332-96

3. ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ И РАСЧЁТА

3.1. Общие указания

Аттестованные растворы готовятся последовательным двукратным разбавлением исходных чистых компонентов в этиленгликоле. На первой стадии разбавления масса каждого из вводимых в исходный раствор компонентов определяется как разность двух взвешиваний на аналитических весах ёмкости с раствором до и после введения компонента. Общая масса раствора также определяется путём взвешивания. На последующей стадии разбавления массы смешиваемых растворов определяются также весовым методом.

Сведения об используемых веществах приведены в Табл.2.

Таблица 2

Свойства определяемых ЛХУ

ЛХУ	НТД	Массовая доля основного вещества,%	Примечание
ХФ	ГСО 7288-96	99,8	
ДХЭ	ГСО 7332-96	99,88	
ЧХУ	ГСО 7213-95	99,98	
ТХЭ	ГОСТ 9976-83	98,5	
ТеХЭ	ГСО 7423-97	99,8	
Этиленгликоль	ГОСТ 19710-83	99,98	раство-ритель

Применяемая мерная посуда используется для приблизительного отмеривания смешиваемых веществ, её погрешность не оказывает влияния на точность аттестации приготавливаемых растворов.

Аттестованные растворы готовятся из исходных растворов разбавлением их в этиленгликоле.

Исходные растворы ЛХУ хранят не более 3-х месяцев при температуре 4^0С в герметичных сосудах с минимальным газовым объёмом. перед применением их выдерживают при комнатной температуре не менее 2-х часов.

3.2. Приготовление аттестованного раствора №1.

Исходный раствор №1

В мерную колбу. вместимостью 50 мл (масса m_1), вводят пипеткой ~ 20 мл этиленгликоля (определяют массу m_2). Затем микрошприцем МШ-50М добавляют 50 мм^3 ХФ (определяют массу m_3), добавляют 6 мм^3 ЧХУ (определяют массу m_4), добавляют 50 мм^3 ТХЭ (определяют массу m_5), добавляют 16 мм^3 (определяют массу m_6). Раствор доводят до метки этиленгликолем и определяют массу m_7.

Рассчитывают массовую долю каждого компонента в растворе по формуле

$$C_j' = \frac{m_i - m_{i-1}}{m_7 - m_1} \qquad (1)$$

где: m_i – масса мерной колбы после добавки компонента;

m_{i-1} – масса колбы перед добавкой компонента.

Номинальные значения содержания ЛХУ в исходном растворе №1 приведены в Табл.3

Таблица 3

ЛГУ	Объём, мкл	Масса, г	Массовая доля в растворе
ХФ	50	0,0744	0,00133
ЧХУ	6	0,0096	0,000172
ТХЭ	50	0,0733	0,00131
ТЕХЭ	16	0,0260	0,000466

Аттестованный раствор №1 готовят разбавлением исходного раствора №1. В мерную колбу, вместимостью 50 мл (масса t_1) вносят пипеткой 0,1 мл исходного раствора №1 (определяют массу t_2). Раствор доводят до метки этиленгликолем (определяют массу t_3).

Определяют коэффициент массового разбавления

$$K' = \frac{t_2 - t_1}{t_3 - t_1} \qquad (2)$$

Рассчитывают концентрацию компонентов в аттестованном растворе №1

$$x = 10^6 * C'_j * K * \rho \text{, мг/л} \qquad (3)$$

где: $\rho = 1{,}1155$ – плотность аттестованного раствора (совпадающая с плотностью этиленгликоля)

Полученные при расчёте значения концентрации всех компонентов не должны отличаться от номинальных значений, приведённых в Табл.1, более чем на 10 %.

3.3. Приготовление аттестованного раствора №2.

Исходный раствор №2

В мерную колбу, вместимостью 50 мл (масса m_1), вводят пипеткой ~ 20 мл этиленгликоля (определяют массу m_2). Вводят пипеткой 1 мл ДХЭ (определяют массу m_3). Раствор доводят до метки этиленгликолем и определяют массу m_4.

Рассчитывают массовую ДХЭ в растворе по формуле

$$C_j''' = \frac{m_3 - m_2}{m_4 - m_1} \qquad (4)$$

Полученные значения содержания ЛГУ в исходном растворе №2 приведены в Табл.4

Таблица 4

ЛГУ	Объём, мл	Масса, г	Массовая доля в растворе
ДХЭ	1	1,336	0,0240

Аттестованный раствор №2 готовят разбавлением исходного раствора №2. В мерную колбу, вместимостью 50 мл (масса t_1) вносят пипеткой 0,2 мл исходного раствора №2 (определяют массу t_2). Раствор доводят до метки этиленгликолем (определяют массу t_3).

Определяют коэффициент массового разбавления

$$K''' = \frac{t_2 - t_1}{t_3 - t_1} \qquad (5)$$

Рассчитываем концентрацию компонентов в аттестованном растворе №2

$$x = 10^6 * C'''_j * K * \rho, \ мг/л \qquad (6)$$

где: $\rho = 1{,}1155$ – плотность аттестованного раствора (совпадающая с плотностью этиленгликоля)

Полученные при расчёте значения концентрации всех компонентов не должны отличаться от номинальных значений, приведённых в *Табл.1*, более чем на 10 %.

4.ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ.

4.1.По степени воздействия на организм человека вредные вещества, необходимые для приготовления аттестованных смесей относятся ко второму классу опасности.

4.2.Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1005-88.

4.3.Исполнители должны быть проинструктированы о мерах предосторожности при работе с конкретными вредными веществами и их соединениями.

5. ТРЕБОВАНИЯ К МАРКИРОВКЕ И ХРАНЕНИЮ АТТЕСТОВАННЫХ РАСТВОРОВ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ

5.1.Аттестованные и вспомогательные растворы хранят в запаянных стеклянных ампулах в защищенном от света месте.

5.2.Срок хранения - 6 месяцев.

5.3.Маркировка ампул обязательна, при этом указывается номер раствора.

6.ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЯ.

К приготовлению аттестованных смесей допускаются квалифицированные химики-аналитики, имеющие практический опыт работы в лаборатории.

МП "Региональный Центр экологического мониторинга"
АККРЕДИТОВАННАЯ
МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА

Аттестат аккредитации № 01.00004-04 от 24 декабря 2004 г.

606025 г.Дзержинск
Нижегородской обл.
ул.Гайдара, 74

Тел.(8313) 34-50-38
34-53-68
Факс 34-01-93

E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО
ОБ АТТЕСТАЦИИ

№ 06-2005 от 22.05.2005 г.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛЕТУЧИХ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ (ЛХУ) В ПИТЬЕВЫХ, ХОЗЯЙСТВЕННО-БЫТОВЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Разработана Муниципальным предприятием "Региональный Центр экологического мониторинга" (г. Дзержинск Нижегородской обл.) в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 и с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Регламентирована в документе МКХА РЦэм 06-05, ПНД Ф 14.1:2:4.10-95.

Аттестация осуществлена в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 на основании метрологической экспертизы материалов по разработке МКХА, а также по результатам теоретических и экспериментальных исследований, проведенных в РЦэм.

МКХА соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и допускается к применению в сфере Государственного метрологического контроля и надзора. Область использования МКХА: лаборатория контроля качества воды.

Метрологические характеристики приведены на оборотной стороне свидетельства.

Директор МП "РЦэм" В.А. Савраскин
Главный метролог, профессор В.И. Калмановский

Метрологические характеристики МВИ.

Диапазон измерения массовой концентрации компонентов:

хлороформ	0,002-0,35 мг/л
1,2-дихлорэтан	0,1-6,0 мг/ л
четыреххлористый углерод	0,0003-0,02 мг/ л
трихлорэтилен	0,002-0,35 мг/ л
тетрахлорэтилен	0,001-0,16 мг/ л

Относительная расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата 2) при реализации методики в одной лаборатории не превышает 25 % (соответствует границе относительной погрешности результата измерений при доверительной вероятности 0,95).

Меры прецизионности сигналов хроматографа для данного метода измерений имеют следующие значения:

- относительное стандартное отклонение повторяемости $s_r = 0,05$
- относительное стандартное отклонение воспроизводимости[1] $s_R = 0,09$

Нормативы контроля точности результатов измерений:

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая характеристика	Норматив контроля (для P = 0,95)
Контроль приемлемости выходных сигналов хроматографа при последовательных вводах пробы	**10.1.**	**Модуль расхождения двух сигналов хроматографа (высот пиков), отнесенный к их среднему значению**	**0,14**
Контроль промежуточной прецизионности измеренных значений концентраций с различием по фактору «время»	**10.2**	**Модуль расхождения двух измеренных значений концентраций отнесенный к их среднему значению**	**0,20**
Контроль точности результатов измерений	**10.3**	**Относительное отклонение результата измерения концентрации компонента в аттестованной смеси, от аттестованного значения**	**0,25**

Ведущий инженер _____ Т.М. Лютова

[1] *Рассчитано на основании относительного стандартного отклонения внутрилабораторной прецизионности в соответствии с МИ 2336-2002*

gost.e-ecolog.ru