ГОСТ Р 51392—99

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией

Издание официальное

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды» (МП «Уфаводоканал», ГИЦ ПВ, «ЦИКВ», ВНИИстандарт)

ВНЕСЕН Управлением продукции сельскохозяйственного производства, пищевой, легкой и химической промышленности Госстандарта России

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 15 декабря 1999 г. № 515-ст

3 Настоящий стандарт учитывает требования стандарта ИСО 10301—97 «Качество воды. Определение легколетучих галогенсодержащих углеводородов. Газохроматографические методы»

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией

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

Дата введения 2001—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду, воду подземных и поверхностных водоисточников и устанавливает две методики определения массовой концентрации летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией:

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

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

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

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

Издание официальное

ГОСТ 10164—75 Этиленгликоль. Технические условия

ГОСТ 24104—88* Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

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

ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

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

ГОСТ Р 51592—2000 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р 51593—2000 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ Р 51652—2000 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

3 Сокращения

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

4 Отбор проб

4.1 Пробы воды отбирают по ГОСТ Р 51592, ГОСТ Р 51593 и ГОСТ 17.1.5.05. Пробу отбирают в стеклянную посуду, промытую хромовой смесью, дистиллированной водой и высушенную при температуре 150—200 °С. Посуду заполняют водой доверху, избегая перемешивания, и закрывают таким образом, чтобы не было газовой фазы.

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

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

4.4 Срок хранения пробы от момента отбора и до начала пробоподготовки не должен превышать 6 ч. Допускается охлаждать пробу до 4 °С и хранить 48 ч. Пробы хранят в герметичных сосудах в темном месте.

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

Методика предназначена для определения массовых концентраций ЛГС:
хлороформа от 0,0015 до 0,15 мг/$дм^3$;
1,1-дихлорэтилена от 0,012 до 0,20 мг/$дм^3$;
1,2-дихлорэтана от 0,005 до 0,20 мг/$дм^3$;
четыреххлористого углерода от 0,0001 до 0,050 мг/$дм^3$;

---

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001.

тетрахлорэтилена от 0,0001 до 0,050 мг/дм^3;
трихлорэтилена от 0,0001 до 0,20 мг/дм^3;
бромоформа от 0,0006 до 0,090 мг/дм^3;
дибромхлорметана от 0,0003 до 0,045 мг/дм^3;
бромдихлорметана от 0,0003 до 0,045 мг/дм^3.

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

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

5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы

Газовый хроматограф с селективным детектором к галогенорганическим соединениям типа детектора электронного захвата и колонкой в соответствии с конструкцией прибора.

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

Насадочная колонка длиной 2—3 м, внутренним диаметром 2—4 мм с носителем типа хроматон N, с зернением 0,16—0,20 мм, с 5 %—10 % неподвижной жидкой фазы типа SE-52, SE-54, XE-60.

Примечания

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

2 Использование насадочных колонок допускается при отсутствии необходимости определения трихлорэтилена и бромдихлорметана.

Системы регистрации хроматографических данных (самописец-регистратор, интегратор, компьютер с программным обеспечением).

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

Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Колбы мерные 2-25-2 по ГОСТ 1770.

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

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

Линейка измерительная металлическая, диапазон измерения от 0 до 250 мм.

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

Делительные воронки вместимостью 1 дм^3 по ГОСТ 25336.

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

Дистиллированная вода по ГОСТ 6709.

Государственный стандартный образец с аттестованным значением хлороформа 99,87 % типа ГСО 7288—96.

Государственный стандартный образец с аттестованным значением 1,2-дихлорэтана 99,79 % типа ГСО 7332—96.

Государственный стандартный образец с аттестованным значением тетрахлорметана 99,993 % типа ГСО 7305—85.

Государственный стандартный образец с аттестованным значением бромдихлорметана 10,4 мг/см^3 типа ГСО 7359—97.

Государственный стандартный образец с аттестованным значением тетрахлорэтилена 99,6 % типа ГСО 7212—95.

Стандартный образец с аттестованным значением трихлорэтилена 98 % типа ER-LH5.

Стандартный образец с аттестованным значением дибромхлорметана 98 % типа ER-LH13.

Стандартный образец с аттестованным значением бромоформа 98 % типа ER-LH11.

Аттестованный раствор 1,1-дихлорэтилена с аттестованным значением 0,1 мг/см^3.

Примечания

1 Допускается использовать другие ГСО, МСО, СО, а также аттестованные смеси с аттестованным значением ЛГС не менее 98 %.

2 Для целей сертификации применяют только ГСО и МСО.

н-Гексан, х. ч., не содержащий ЛГС.

Тиосульфат натрия, ч. д. а.

Калий двухромовокислый, ч. д. а.

Серная кислота, х. ч., по ГОСТ 4204.

Азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293.

5.2 Порядок подготовки к проведению измерений

5.2.1 Подготовка стеклянной посуды для анализа

Стеклянную посуду моют хромовой смесью, ополаскивают дистиллированной водой, сушат при температуре 150—200 °С.

5.2.2 Шприцы моют *н*-гексаном, сушат в токе инертного газа и чистоту оценивают по анализу инертного газа из шприца на содержание анализируемых ЛГС. При их обнаружении промывание повторяют.

5.2.3 Государственные стандартные образцы ЛГС и *н*-гексан перед применением выдерживают не менее 2 ч в помещении, где готовят растворы.

5.2.4 Приготовление исходных растворов ЛГС

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

Рекомендуемая процедура приготовления исходных растворов приведена в приложении Б.

Примечания

1 Погрешность аттестованного значения исходного раствора ЛГС не должна превышать 2 % при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

2 Допускается использовать смешанные исходные растворы.

5.2.5 Приготовление промежуточных растворов ЛГС

Промежуточные растворы готовят в мерных колбах разбавлением исходных растворов *н*-гексаном, хранят один месяц при 4 °С в герметичных сосудах с минимальным газовым объемом в темном месте.

Рекомендуемая процедура приготовления промежуточных растворов приведена в приложении Б (таблица Б.1).

5.2.6 Приготовление градуировочных растворов ЛГС

Градуировочные растворы готовят в мерных колбах разбавлением промежуточных растворов ЛГС в органическом растворителе (*н*-гексане). Рекомен-

дуемая процедура приготовления градуировочных растворов приведена в приложении Б (таблица Б.1).

Градуировочные растворы ЛГС с массовой концентрацией более 100 мг/см^3 хранят 1 мес при 4 °С в герметичных сосудах с минимальным газовым объемом.

5.2.7 Подготовка хроматографа и хроматографической колонки

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

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

5.2.8 Подбор условий хроматографического разделения

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

Рекомендуемые условия хроматографирования:

температура колонки [(35—80)±2] °С (в зависимости от типа применяемой хроматографической колонки);

температура испарителя (120 ± 2) °С;

температура детектора 290—300 °С;

скорость прохождения газа-носителя через капиллярную колонку 1—2 см^3/мин, деление потока — 1:40 — 1:100;

скорость прохождения газа-носителя через насадочную колонку 30—40 см^3/мин.

5.2.9 Определение времени удержания

Время удержания определяют как время выхода максимума пика ЛГС от момента ввода пробы в хроматограф. Проводят не менее пяти измерений одного из градуировочных растворов по 5.2.8 и рассчитывают среднеарифметическое значение времени удержания для каждого ЛГС. Полученные значения используют для идентификации пиков ЛГС на хроматограммах анализируемых проб. Расхождение значений времени удержания ЛГС на хроматограммах проб воды не должно отличаться более чем на 2 % установленных. В противном случае проводят повторное определение времени удержания ЛГС.

5.2.10 Установка линейного диапазона измерений

Чувствительность электронно-захватного детектора к различным ЛГС значительно варьируется. Установку линейного диапазона измерений проводят для каждого ЛГС с использованием градуировочных растворов по 5.2.6. Проводят градуировку по 5.2.11 и по полученным данным находят зависимость сигнала детектора (площади S_k или высоты h_k пика) от массовой концентрации C_k определяемого ЛГС. В линейном диапазоне отношение S_k/C_k должно быть постоянным (отклонение от среднего значения не должно превышать 10 %).

5.2.11 Градуировка

Градуировку проводят по градуировочным растворам по 5.2.6 в линейном диапазоне измерений с построением градуировочного графика не реже одного раза в месяц, а также после ремонта хроматографа, смене ГСО и реактивов.

В хроматограф вводят микрошприцем один и тот же объем (1—2 мм^3)

градуировочных растворов ЛГС в порядке возрастания их массовой концентрации. Каждый раствор хроматографируют не менее трех раз. Измеряют площадь (высоту) хроматографических пиков определяемых ЛГС и рассчитывают их среднеарифметическое значение.

Для построения градуировочного графика откладывают по оси ординат средние значения площадей (высот) пиков, а по оси абсцисс — массу конкретного ЛГС, мг, в аликвотной части, введенную в хроматограф, которую находят, умножая значение массовой концентрации конкретного ЛГС в соответствующем градуировочном растворе на объем раствора, вводимого в хроматограф.

Градуировочные графики проверяют перед началом работы путем ввода в хроматограф одного-двух градуировочных растворов. Если получаемые результаты массовых концентраций отличаются от заданных более чем на 15 %, градуировку проводят заново, используя свежеприготовленные градуировочные растворы.

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

5.3 Порядок проведения измерений

5.3.1 Перед анализом исследуемой пробы проверяют чистоту исходного *н*-гексана (холостая проба) при условиях по 5.2.8, вводя в хроматограф микрошприцем один и тот же объем (1—2 мм^3) *н*-гексана. Содержание мешающих соединений, элюируемых одновременно с определяемым ЛГС, не должно превышать 10 % нижнего значения диапазона измерений массовой концентрации ЛГС, определяемого данной методикой.

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

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

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

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

При ручной обработке хроматограмм высоты пиков измеряют на хроматограмме с точностью до 0,5 мм. Масштабный коэффициент при регистрации выбирают таким, чтобы высоты пиков были не менее $^1/_3$ ширины диаграммной ленты.

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

5.4 Обработка результатов измерений

5.4.1 Рассчитывают среднеарифметическое значение площади (высоты) пиков каждого ЛГС.

5.4.2 Массу ЛГС, мг, в экстракте, введенном в хроматограф, определяют, используя градуировочный график по 5.2.11.

5.4.3 Массу ЛГС, мг, в холостой пробе определяют, используя градуировочный график по 5.2.11.

5.4.4 Массовую концентрацию ЛГС в пробе воды X, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$X = \frac{100\,A\,V_1}{V_2\,V_3\,R}, \qquad (1)$$

где A — масса ЛГС, найденная по градуировочному графику, мг;
V_1 — общий объем экстракта пробы, см^3;
V_2 — объем экстракта, введенный в хроматограф, см^3;
V_3 — объем пробы воды, используемый для экстракции ЛГС, дм^3;
R — коэффициент извлечения, определяемый по приложению Г, %. Ориентировочные значения R приведены в таблице 1.

Таблица 1

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

5.4.5 За результат определения принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, если расхождение между ними не превышает норматива оперативного контроля сходимости d, указанного в таблице 3. Числовое значение результата определения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение допускаемого расхождения результатов параллельных определений, и содержать не более двух значащих цифр.

5.4.6 Результат определения представляют в виде:

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

где X — массовая концентрация ЛГС в пробе воды, мг/дм^3;
Δ — абсолютная погрешность определения массовой концентрации ЛГС, мг/дм^3.

Значение Δ вычисляют по формуле

$$\Delta = \frac{\delta X}{100}, \qquad (2)$$

где δ — относительная погрешность определения ЛГС по таблице 2.

5.4.7 Идентификация и расчет массовых концентраций ЛГС в пробах могут быть проведены с помощью программ обработки хроматографических данных с применением компьютерных систем сбора и обработки аналитической информации.

5.5 Характеристики погрешности

Границы относительной погрешности массовой концентрации ЛГС δ, %, при

доверительной вероятности $P = 0,95$ для двух параллельных определений приведены в таблице 2.

Таблица 2

Наименование ЛГС	Диапазон массовой концентрации, мг/дм^3	Границы относительной погрешности ±δ, %
Хлороформ	От 0,0015 до 0,15 включ.	35
1,1-Дихлорэтилен	От 0,012 до 0,20 включ.	35
1,2-Дихлорэтан	От 0,005 до 0,20 включ.	35
Четыреххлористый углерод	От 0,0001 до 0,050 включ.	40
Тетрахлорэтилен	От 0,0001 до 0,050 включ.	45
Трихлорэтилен	От 0,0001 до 0,20 включ.	35
Бромоформ	От 0,0006 до 0,090 включ.	40
Дибромхлорметан	От 0,0003 до 0,045 включ.	35
Бромдихлорметан	От 0,0003 до 0,045 включ.	35

5.6 Оформление результатов измерений

5.6.1 Результаты анализа регистрируют в протоколах, в которых указывают:

- обозначение настоящего стандарта;
- порядковый номер пробы;
- отклонения при проведении определений, если таковые имелись, и факторы, отрицательно влияющие на результаты;
- дату отбора пробы и проведения определения;
- результат определения каждого ЛГС с указанием погрешности;
- фамилию исполнителя.

5.7 Контроль точности (погрешности) результатов измерений

5.7.1 Контроль точности (погрешности) результатов измерений приведен в приложении Д.

5.7.2 Нормативы оперативного контроля сходимости, воспроизводимости и погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$ и числе измерений, равном двум, приведены в таблице 3.

Таблица 3

Наименование ЛГС	Диапазон массовой концентрации, мг/дм^3	Нормативы оперативного контроля, %		
		сходимости d	воспроизводимости D	погрешности K
Хлороформ	От 0,0015 до 0,15 включ.	22	42	35
1,1-Дихлорэтилен	От 0,012 до 0,20 включ.	19	39	35

Окончание таблицы 3

Наименование ЛГС	Диапазон массовой концентрации, мг/дм^3	Нормативы оперативного контроля, %		
		сходимости d	воспроизводимости D	погрешности K
1,2-Дихлорэтан	От 0,005 до 0,20 включ.	25	30	35
Четыреххлористый углерод	От 0,0001 до 0,050 включ.	28	55	40
Тетрахлорэтилен	От 0,0001 до 0,050 включ.	28	58	45
Трихлорэтилен	От 0,0001 до 0,20 включ.	28	41	35
Бромоформ	От 0,0006 до 0,090 включ.	30	47	40
Дибромхлорметан	От 0,0003 до 0,045 включ.	28	41	35
Бромдихлорметан	От 0,0003 до 0,045 включ.	28	41	35

5.7.3 Периодичность проведения оперативного контроля погрешности результатов измерения устанавливают в планах контроля в зависимости от количества проводимых анализов по каждому ЛГС.

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

Методика предназначена для определения массовой концентрации следующих ЛГС:

хлороформа от 0,0006 до 0,025 мг/дм^3;

1,2-дихлорэтана от 0,005 до 0,020 мг/дм^3;

четыреххлористого углерода от 0,0006 до 0,025 мг/дм^3;

тетрахлорэтана от 0,008 до 0,025 мг/дм^3;

тетрахлорэтилена от 0,0006 до 0,025 мг/дм^3;

трихлорэтилена от 0,0015 до 0,025 мг/дм^3;

бромоформа от 0,0010 до 0,045 мг/дм^3;

дибромхлорметана от 0,0010 до 0,040 мг/дм^3;

бромдихлорметана от 0,0008 до 0,035 мг/дм^3.

Диапазон измерения ЛГС может быть расширен в 5—10 раз разбавлением пробы без потери точности.

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

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

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

Газовый шприц вместимостью 2—5 $см^3$ типа HP 5182—9611. Допускается применять медицинский шприц типа «Рекорд».

Колбы мерные 2—100—2 по ГОСТ 1770.

Стеклянный сосуд для газовой экстракции вместимостью 150 $см^3$ с пробкой типа «пенициллиновой» и завинчивающейся крышкой с отверстием.

Стеклянный сосуд для хранения реагентной воды с притертой пробкой.

Электропечь типа СНОЛ с температурой нагрева до (900 ± 10) °С.

Термометр ртутный стеклянный лабораторный типа ТЛ-2М, диапазон измерения температур [(0—250) ± 1] °С по ГОСТ 28498.

Термометр стеклянный ртутный электроконтактный типа ТЛК, диапазон измерения температур [(0—300) ± 5] °С по ГОСТ 9871.

Шкаф сушильно-стерилизационный ШСС-80п с температурой нагрева 50—200 °С.

Реагентная вода, в которой содержание определяемых ЛГС не более 10 % нижнего значения массовой концентрации, определяемой данной методикой.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Этиленгликоль по ГОСТ 10164.

Спирт этиловый по ГОСТ Р 51652.

6.2 Порядок подготовки к проведению измерений

6.2.1 Подготовка стеклянной посуды — по 5.2.1.

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

6.2.3 Приготовление реактивов

Натрий хлористый перед использованием прокаливают при 400 °С в течение 4 ч.

Реагентная вода: бидистиллированную воду 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. Воду считают пригодной, если она соответствует 6.1. В противном случае процедуру подготовки воды повторяют.

Допускается применять другие способы подготовки воды, обеспечивающие качество реагентной воды по 6.1.

6.2.4 Государственные стандартные образцы и этиленгликоль перед применением выдерживают не менее 2 ч в помещении, где готовят растворы.

6.2.5 Исходные растворы готовят из ГСО в мерных колбах, используя растворитель, смешивающийся с водой (например, этиленгликоль) по 5.2.4.

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

6.2.7 Градуировочные растворы готовят перед анализом разбавлением промежуточных растворов реагентной водой. Готовят 5 градуировочных растворов разных массовых концентраций в линейном диапазоне измерений ЛГС. Рекомендуемая процедура приготовления градуировочных растворов приведена в приложении Б (таблица Б.2).

6.2.8 Градуировка

Градуировочную характеристику устанавливают двумя методами:

- методом абсолютной градуировки с использованием всей процедуры пробоподготовки и с построением градуировочного графика;
- методом абсолютной градуировки с использованием всей процедуры пробоподготовки без построения градуировочного графика.

6.2.8.1 Абсолютная градуировка с использованием всей процедуры пробоподготовки и построением градуировочного графика

В сосуд для газовой экстракции, подготовленный по 5.2.1, помещают 25 г хлорида натрия и 100 $см^3$ градуировочного раствора. Сосуд быстро закрывают пробкой типа «пенициллиновой» и навинчивающейся крышкой с отверстием для отбора равновесной паровой фазы, встряхивают и выдерживают в сушильном шкафу 30 мин при температуре 80 °С. Затем газовым шприцем через пробку отбирают 0,5 $см^3$ равновесной паровой фазы и вводят в хроматограф.

Каждый градуировочный раствор хроматографируют не менее двух раз.

Примечания

1 В зависимости от определяемых ЛГС и их содержания в пробе объем сосуда для газовой экстракции, объем пробы, количество хлорида натрия, время и температура термостатирования, объем равновесной паровой фазы, взятой для анализа, могут отличаться от указанных, но должны быть постоянными.

2 Допускается использовать автоматизированные блоки подготовки и ввода равновесной фазы.

Для построения градуировочного графика в линейном диапазоне измерений по 5.2.10 используют не менее пяти градуировочных растворов, приготовленных по 6.2.7. При этом откладывают по оси ординат среднее значение площадей (высот) пиков, за вычетом холостого определения по 6.3.1, а по оси абсцисс — массовую концентрацию ЛГС в градуировочном растворе ($мг/дм^3$).

Градуировочные графики проверяют перед началом измерений путем ввода в хроматограф одного-двух градуировочных растворов. Если получаемые результаты массовых концентраций отличаются от заданных более чем на 15 %, градуировку проводят заново, используя свежеприготовленные градуировочные растворы.

6.2.8.2 Абсолютную градуировку с использованием всей процедуры пробоподготовки по 6.2.8.1 без построения градуировочного графика проводят перед началом работы по двум градуировочным растворам, массовая концентрация которых составляет 20 % и 80 % линейного диапазона измерений. Если отношение площади (высоты) пика к концентрации ЛГС отличается более чем на 15 % от среднего значения, проверяют все стадии анализа.

6.3 Порядок проведения измерений

6.3.1 Анализ холостой пробы

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

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

6.3.2 Анализ пробы воды

В сосуд для газовой экстракции помещают 25 г хлорида натрия и 100 $см^3$ анализируемой пробы. Сосуд быстро закрывают пробкой типа «пенициллиновой» и навинчивающейся крышкой с отверстием для отбора, встряхивают и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 30 мин.

Затем шприцем через пробку отбирают 0,5 см^3 равновесной паровой фазы и вводят в хроматограф. При этом температура шприца должна быть близкой к температуре равновесной паровой фазы.

Анализ проводят при условиях хроматографирования по 5.2.8. Пробу хроматографируют не менее двух раз. Пример хроматограммы градуировочного раствора приведен в приложении Е.

Примечания

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

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

Измеряют площадь (высоту) пика для каждого ЛГС.

Идентификация пиков ЛГС — по 5.2.9.

6.4 Обработка результатов измерений

6.4.1 Рассчитывают среднеарифметическое значение площади (высоты) пиков для каждого ЛГС.

6.4.2 Массовую концентрацию ЛГС в пробе воды X, мг/дм^3, при использовании градуировочного графика по 6.2.8.1, вычисляют по формуле

$$X = \frac{C\,V_{ж}\,V_{г}}{V_{ж1}\,V_{г1}}, \qquad (3)$$

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

$V_{ж}$ — объем пробы воды, используемый для получения равновесного пара при градуировке, см^3;

$V_{г}$ — объем паровой фазы, вводимый в хроматограф при градуировке, см^3;

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

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

6.4.3 Массовую концентрацию ЛГС в пробе воды X, мг/дм^3, без построения градуировочного графика по 6.2.8.2, вычисляют по формуле

$$X = \frac{C_{ст}\,S_{пр}\,V_{ж}\,V_{г}}{(S_{ст} - S_{хол})\,V_{ж1}\,V_{г1}}, \qquad (4)$$

где $C_{ст}$ — концентрация ЛГС в градуировочном растворе, мг/дм^3;

$S_{пр}$ — площадь пика определяемого ЛГС в пробе, мм^2;

$V_{ж}$ — объем пробы воды, взятый для получения равновесного пара при градуировке, см^3;

$V_{г}$ — объем паровой фазы, вводимый в хроматограф при градуировке, см^3;

$S_{ст}$ — площадь пика ЛГС в градуировочном растворе, мм^2;

$S_{хол}$ — площадь пика определяемого ЛГС в холостой пробе, мм^2;

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

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

6.4.4 За результат определения принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, если расхождение между ними не превышает норматива оперативного контроля сходимости d, указанного в таблице 5. Числовое значение определения должно оканчиваться цифрой того

же разряда, что и значение допускаемого расхождения результатов параллельных определений, и содержать не более двух значащих цифр.

6.4.5 Результат определения представляют в виде:

$$(X \pm \Delta),\ \text{мг/дм}^3,\ \text{при доверительной вероятности } P = 0{,}95,$$

где X — массовая концентрация ЛГС в пробе воды, мг/дм^3;

Δ — абсолютная погрешность определения массовой концентрации ЛГС, мг/дм^3.

Значение Δ вычисляют по формуле

$$\Delta = \frac{\delta X}{100}, \qquad (5)$$

где δ — относительная погрешность определения ЛГС по таблице 4.

6.5 Характеристики погрешности

Границы относительной погрешности измерения массовой концентрации ЛГС δ, %, при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ приведены в таблице 4.

Таблица 4

Наименование ЛГС	Диапазон массовой концентрации, мг/дм^3	Границы относительной погрешности $\pm\,\delta$, %
Хлороформ	От 0,0006 до 0,025 включ.	50
1,2-Дихлорэтан	От 0,005 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,020 включ.	50 47
Четыреххлористый углерод	От 0,0006 до 0,0015 включ. Св. 0,0015 до 0,025 включ.	43 35
Тетрахлорэтан	От 0,008 до 0,025 включ.	44
Тетрахлорэтилен	От 0,0006 до 0,025 включ.	42
Трихлорэтилен	От 0,0015 до 0,025 включ.	32
Бромоформ	От 0,0010 до 0,045 включ.	44
Дибромхлорметан	От 0,0010 до 0,040 включ.	43
Бромдихлорметан	От 0,0008 до 0,035 включ.	25

6.6 Оформление результатов — по 5.6.

6.7 Контроль точности (погрешности) результатов измерений

6.7.1 Контроль точности (погрешности) результатов измерений приведен в приложении Д.

6.7.2 Нормативы оперативного контроля сходимости, воспроизводимости и погрешности при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ и числе измерений, равном двум, приведены в таблице 5.

Таблица 5

Наименование ЛГС	Диапазон массовой концентрации, мг/дм^3	Нормативы оперативного контроля, %		
		сходимости d	воспроизводимости D	погрешности K
Хлороформ	От 0,0006 до 0,025 включ.	69	69	50
1,2-Дихлорэтан	От 0,005 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,020 включ.	65 64	65 64	50 47
Четыреххлористый углерод	От 0,0006 до 0,0015 включ. Св. 0,0015 до 0,025 включ.	58 47	58 47	43 35
Тетрахлорэтан	От 0,008 до 0,025 включ.	58	58	44
Тетрахлорэтилен	От 0,0006 до 0,025 включ.	55	55	42
Трихлорэтилен	От 0,0015 до 0,025 включ.	42	42	32
Бромоформ	От 0,0010 до 0,045 включ.	58	58	44
Дибромхлорметан	От 0,0010 до 0,040 включ.	58	58	43
Бромдихлорметан	От 0,0008 до 0,035 включ.	33	33	25

6.7.3 Периодичность проведения оперативного контроля — по 5.7.3.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Физико-химические свойства определяемых летучих галогенорганических соединений

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

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

Таблица А.1

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

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

Приготовление градуировочных растворов ЛГС

Б.1 Приготовление исходного раствора ЛГС

В мерную колбу на 25 см^3, содержащую 1—2 см^3 растворителя (*н*-гексана) вносят 25 мг основного вещества ЛГС и доводят растворителем до метки. Массовая концентрация определяемого ЛГС в исходном растворе составляет 1000 мг/дм^3. Из исходного раствора приготавливают промежуточный раствор, содержащий только одно или несколько ЛГС.

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

Таблица Б.1

Наименование ЛГС	Промежуточный раствор*		Градуировочный раствор**	
	Объем исходного раствора, $см^3$	Массовая концентрация, $мг/дм^3$	Объем промежуточного раствора, $см^3$	Массовая концентрация, $мг/дм^3$
Хлороформ	0,2	8,0	1,5	0,12
1,1-Дихлорэтилен	2,5	100		1,5
1,2-Дихлорэтан	1	40		0,6
Четыреххлористый углерод	0,02	0,8		0,012
Тетрахлорэтилен	0,05	2,0		0,03
Трихлорэтилен	0,12	4,8		0,072
Бромоформ	0,3	12		0,18
Дибромхлорметан	0,125	5		0,075
Бромдихлорметан	0,08	3,2		0,048
* Объем промежуточного раствора — 25 $см^3$. ** Объем градуировочного раствора — 100 $см^3$.				

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

Таблица Б.2

Наименование ЛГС	Исходный смешанный раствор*		Промежуточный смешанный раствор**		Градуировочный смешанный раствор**	
	Объем ГСО, $мм^3$	Массовая концентрация, $мг/дм^3$	Объем исходного смешанного раствора, $мм^3$	Массовая концентрация, $мг/дм^3$	Объем промежуточного смешанного раствора, $см^3$	Массовая концентрация, $мг/дм^3$
Хлороформ	11	1640	4	0,066	2,5	0,0017
Тетрахлорэтан	5	800		0,032		0,0008
1,2-Дихлорэтан	10	1250		0,05		0,0013
Четыреххлористый углерод	1	160		0,0064		0,00015
Тетрахлорэтилен	3	500		0,02		0,00048
Трихлорэтилен	11	1610		0,064		0,0016

Окончание таблицы Б.2

Наименование ЛГС	Исходный смешанный раствор*		Промежуточный смешанный раствор**		Градуировочный смешанный раствор**	
	Объем ГСО, мм^3	Массовая концентрация, мг/дм^3	Объем исходного смешанного раствора, мм^3	Массовая концентрация, мг/дм^3	Объем промежуточного смешанного раствора, см^3	Массовая концентрация, мг/дм^3
Бромоформ	9	2600	4	0,10	2,5	0,0026
Дибромхлорметан	3	760		0,030		0,00076
Бромдихлорметан	4	820		0,033		0,00083

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

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(обязательное)

Расчет коэффициента разделения хроматографических пиков

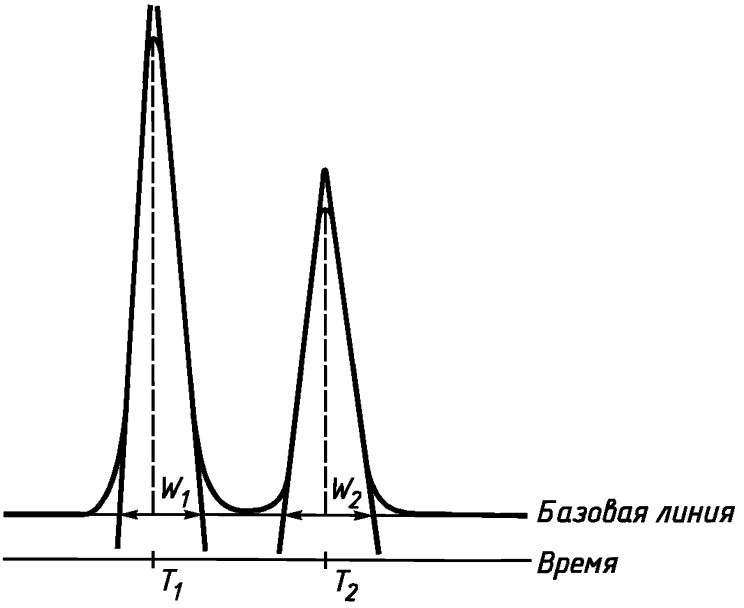


Рисунок В.1

$$R_p = \frac{2\,(T_2 - T_1)}{W_2 - W_1},$$

где R_p — коэффициент разделения; T_1 — время удержания первого пика; T_2 — время удержания второго пика; W_1 — величина, отсекаемая касательными, проходящими через точки перегиба первого пика на базовой линии; W_2 — величина, отсекаемая касательными, проходящими через точки перегиба второго пика на базовой линии

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(обязательное)

Определение коэффициента извлечения ЛГС из пробы воды

Г.1 Коэффициент извлечения R зависит от процедуры эксперимента и типа анализируемой воды.

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

Массовую концентрацию ЛГС в пробе воды C, мг/см^3, вычисляют по формуле

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

где A — масса ЛГС, найденная по градуировочному графику, мг;

V_1 — общий объем экстракта пробы, см^3;

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

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

Г.3 Коэффициент извлечения R, %, вычисляют по формуле

$$R = \frac{C - C_{пр}}{C_{доб}}\,100, \qquad (Г.2)$$

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

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

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

Г.4 Вычисленные значения R должны быть близки к указанным в таблице 1. Если расхождение превышает 15 %, определение повторяют. При получении воспроизводимых результатов определения найденное значение коэффициента R используют в расчетах массовой концентрации ЛГС.

Г.5 Определение R проводят после ремонта хроматографа, при замене реактивов и ГСО.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
(рекомендуемое)

Контроль точности (погрешности) результатов измерений

Д.1 Оперативный контроль воспроизводимости

Д.1.1 Контроль воспроизводимости осуществляют сравнением результатов контрольных испытаний (анализов), проведенных на одной и той же пробе, выполненных по одному и тому же методу настоящего стандарта, либо одним исполнителем в разное время, которое зависит от условий хранения пробы, либо разными исполнителями, либо с использованием разных хроматографов.

Д.1.2 Для контроля применяют реальные пробы воды. Объем реальной пробы воды должен соответствовать удвоенному объему, предусмотренному методикой настоящего стандарта. Пробу воды делят на две равные части и проводят испытания в соответствии с Д.1.1.

Д.1.3 Результат контроля считают удовлетворительным при условии

$$\frac{200\,|X_1 - X_2|}{|X_1 + X_2|} \le D, \qquad (Д.1)$$

где X_1, X_2 — результаты анализа пробы воды, полученные по Д.1.1, мг/дм^3;

D — норматив контроля воспроизводимости по таблицам 3 и 5 настоящего стандарта, %.

Если условие не выполняется, эксперимент повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Д.2 Оперативный контроль погрешности методом добавок

Д.2.1 Оперативный контроль погрешности проводят с использованием реальной пробы с добавкой государственного стандартного образца ЛГС. Содержание введенной добавки должно быть сравнимо по значению со средним содержанием определяемого ЛГС в реальных пробах воды и соответствовать диапазону измерения массовых концентраций по настоящему стандарту. Добавка должна составлять 50 %—200 % реального содержания ЛГС в пробе воды.

Объем реальной пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения определений.

Отобранный объем реальной пробы воды делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с методикой настоящего стандарта, и получают результат анализа пробы X, мг/дм^3. Во вторую часть вносят добавку C, мг/дм^3, используя государственные стандартные образцы ЛГС, и анализируют в соответствии с методикой настоящего стандарта, получая результат анализа пробы воды с добавкой Y, мг/дм^3.

Д.2.2 Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$|\,Y - X - C\,| \le K_д, \qquad (Д.2)$$

где $K_д$ — норматив контроля погрешности, мг/дм^3, при доверительной вероятности $P = 0{,}95$, рассчитанный по формуле

$$K_д = \sqrt{(\Delta_y)^2 + (\Delta_x)^2}\ , \qquad (Д.3)$$

где Δ_y, Δ_x — абсолютные погрешности измерения массовой концентрации ЛГС в пробе с добавкой и в пробе без добавки, мг/дм^3.

Значения Δ_y, Δ_x рассчитывают по формулам:

$$\Delta_x = 0{,}01\,\delta_x X\,, \qquad (Д.4)$$

$$\Delta_y = 0{,}01\,\delta_y Y\,, \qquad (Д.5)$$

где δ_y, δ_x — границы погрешности измерения массовой концентрации ЛГС в пробе с добавкой и в пробе без добавки, представленные в виде δ, %, в таблицах 2 и 4.

Если условие не выполняется, эксперимент повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Д.3 Для реальной пробы воды, в которой содержание контролируемого ЛГС пренебрежимо мало, результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$|\,Y - C\,| \le K, \qquad (Д.6)$$

где K — норматив оперативного контроля погрешности, приведенный в таблицах 3 и 5, соответственно для методики 1 и методики 2 настоящего стандарта, %, при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

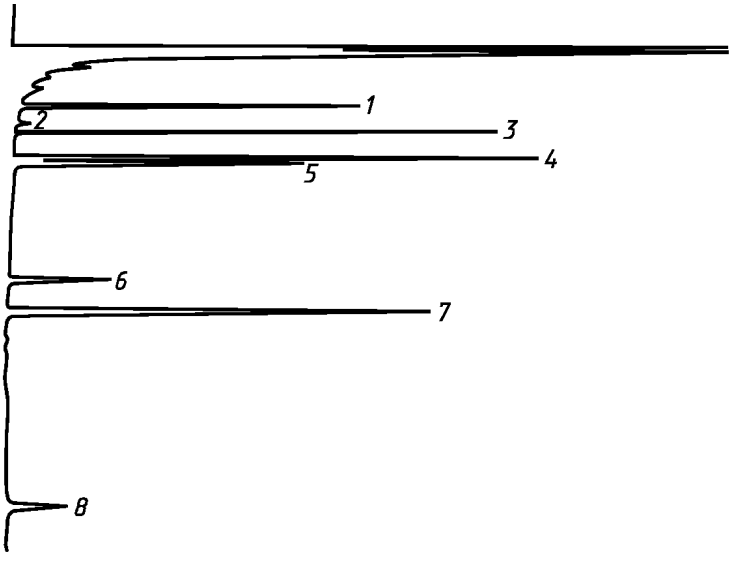
Перевод значений K из относительных единиц (%) в абсолютные (мг/дм^3) осуществляют по формуле

$$K = \frac{K(\%)\ C}{100\ \%}\ . \qquad (Д.7)$$

Если условие не выполняется, эксперимент повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е
(справочное)

Пример хроматограммы градуировочного раствора ЛГС



1 — хлороформ; *2* — 1,2-дихлорэтан; *3* — четыреххлористый углерод; *4* — трихлорэтилен; *5* — бромдихлорэтан; *6* — дибромхлорметан; *7* — тетрахлорэтилен; *8* — бромоформ. Хроматографирование проведено на кварцевой капиллярной колонке длиной 25 м, внутренним диаметром 0,32 мм, с неподвижной жидкой фазой SE-54 при толщине пленки фазы 1 мкм

Рисунок Е.1

ОКС 13.060.20
13.060.50 Н09 ОКП 01.3100

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

gost.e-ecolog.ru