

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и
мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
"ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ"**

РУКОВОДСТВО ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД СУШИ

Часть 2

Под редакцией канд. хим. наук Л.В. Боевой

Ростов-на-Дону
2012

УДК 504.4.064.2 : 543.3
ББК 26.22
Р 85

Р85 Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши.
Часть 2 / Под ред. Л.В. Боевой. – Ростов-на-Дону: Издательство
Южного Федерального Университета, - 2012. - 720 с.
ISBN 978-5-9275-1119-8

Настоящая книга является второй, завершающей частью сборника, включающего последние редакции метрологически аттестованных и утвержденных Росгидрометом методик РД 52.24....., широко используемых при проведении мониторинга состояния и загрязнения поверхностных вод суши, а также ряд общих разделов, касающихся краткой характеристики свойств и поведения определяемых веществ в поверхностных водах.

Руководство предназначено для специалистов лабораторий, осуществляющих анализ поверхностных вод суши. Руководство также может использоваться в качестве методического пособия в лабораториях, осуществляющих анализ питьевых, подземных, очищенных сточных вод.

Табл. 111. Ил. 51. Библ. 92 назв.

Публикуется в авторской редакции.

ISBN 978-5-9275-1119-8

УДК 504.4.064.2 : 543.3
ББК 26.22

© Росгидромет, 2012
© Федеральное Государственное
бюджетное учреждение
«Гидрохимический институт», 2012

Информационные данные

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

2. РАЗРАБОТЧИКИ:

канд. хим. наук Л.В.Боева (сборник в целом);

д-р хим.наук А.Г.Страдомская (разделы 17.1, 17.2);

канд. хим. наук Л.И. Минина (разделы 21.1);

Н.С. Тамбиева (разделы 15.1 – 15.6, 19.3, 21.2);

Т.С. Евдокимова (разделы 21.1, 21.2);

Ю.А.Андреев (разделы 15.5, 15.6, 16.3 – 16.6, 16.8, 21.3);

Е.Л.Селютина (разделы 16.5, 20.3, 20.4);

И.А. Рязанцева (разделы 17.2, 21.1);

О.А. Михайленко (разделы 15.1 – 15.3, 15.5, 15.6, 16.6 – 16.8, 20.3, 20.4, 21.3);

В.А. Волненко (раздел 21.2);

Е.С. Килейнова (раздел 21.2);

В.Е. Морозова (раздел 21.3).

Нормативные ссылки

В настоящем руководстве использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

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

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

ГОСТ Р 51593-2000. Вода питьевая. Отбор проб.

ГОСТ 17.1.5.04-81. Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия.

ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

ГОСТ 12.1.007-76. ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

а также на нормативные документы, приведенные в разделах методик «Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы» и приложениях.

Список сокращений

ЛОВ – летучие органические вещества
ПДК – предельно-допустимая концентрация
ЛХУ – летучие хлорзамещенные углеводороды
ЛАУ – летучие ароматические углеводороды
АРП – анализ равновесного пара
ДРП – дозатор равновесного пара
ЭЗД – электронозахватный детектор
ПИД – пламенноионизационный детектор
ФИД – фотоионизационный детектор
ТИД – термоионный детектор
ОДУ – ориентировочный допустимый уровень
ПХБ – полихлорбифенилы
КВЭ – количество вещества эквивалента
АС – аналитический сигнал

15. Летучие органические вещества

15.1. Общая характеристика

Под термином "летучие органические вещества" (ЛОВ) подразумевают присутствующие в воде органические соединения, имеющие в чистом виде сравнительно высокое давление пара, и соединения, самопроизвольно удаляющиеся из воды в атмосферу. Общим свойством для них является относительная легкость перехода в паровую фазу, или летучесть. В зависимости от физико-химических свойств индивидуального соединения переход его в газовую фазу над раствором может совершаться самопроизвольно или при некотором физическом воздействии (продувка газа через раствор, добавление высаливающего агента, нагревание и др.). Общая тенденция такова, что чем ниже температура кипения и больше гидрофобность вещества, тем легче происходит этот переход и тем более летучим будет данное соединение. Способность выделяться из воды в газовую фазу может служить в определенном смысле мерой летучести, а к ЛОВ природных вод следует отнести те соединения, которые извлекаются из проб воды методами газовой экстракции [1-3]. К ним относятся органические соединения различных классов, существенно отличающиеся температурами кипения, молекулярными массами, растворимостью в воде — низшие алифатические, ароматические, хлорзамещенные углеводороды, кетоны и другие вещества. Свойства некоторых ЛОВ приведены в таблице 15.1.

К настоящему времени в водах с помощью хроматомасс-спектрометрии идентифицировано значительное число ЛОВ разного строения и свойств. Хроматограммы ЛОВ, выделенных из природных вод, могут насчитывать десятки пиков соединений, а из сточных — сотни.

ЛОВ составляют лишь небольшую долю общего содержания органического углерода природных вод — от десятков нанограммов до сотен микрограммов. Однако присутствие ЛОВ в столь малых количествах не умаляет важности контроля этой группы органических соединений, так как негативная роль ЛОВ не соизмерима с их концентрацией. Химически активные и подвижные летучие соединения участвуют во многих внутриводоемных процессах: включаются в пищевые цепи гидробионтов, прямо или косвенно влияют на рост и развитие различных организмов, зачастую придают воде специфический

запах и вкус, мигрируют в системе вода-атмосфера и др. Часть ЛОВ (хлорсодержащие углеводороды и эфиры), образующихся в процессе водоподготовки при деструкции различных органических веществ, обладают мутагенными и тератогенными свойствами, а также могут представлять канцерогенную опасность для человека [7, 8]. По этим причинам содержание ЛОВ в различных типах вод нормируется и для многих из них установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) на уровне единиц микрограммов в кубическом дециметре (таблица 15.2).

Таблица 15.1

Физические свойства некоторых ЛОВ [4-6]

Вещество	Молекулярная масса, дальтон	Температура кипения, °C	Плотность d_4^{20} , г/см ³	Растворимость в воде, г/100 г
Метан	16,04	-161,6	0,466	36,7 мкл/см ³ (20 °C)
Ацетон (диметилкетон)	58,08	56,1	0,7920	не ограничена
Винилхлорид (хлорэтен, хлорвинил)	62,49	-13,4	1,3700	0,11 (25 °C)
Хлорэтан (этилхлорид)	64,51	12,3	0,8978	0,574 (20 °C)
Метиленхлорид (дихлорметан)	84,93	40,10	1,3360	2 (20 °C)
Хлороформ (трихлорметан)	119,38	61,1	1,4832	0,482 (15 °C)
Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан)	153,83	76,7	1,5950	0,089 (20 °C)
1,2-Дихлорэтан	98,96	83,47	1,253	0,87 (20 °C)
Трихлорэтилен (трихлорэтен)	131,39	86,7	1,4642	0,027 (20 °C)
Тетрахлорэтилен (перхлорэтилен)	165,83	121,0	1,6250	0,04 (20 °C)
Хлорбензол (фенилхлорид)	112,56	131,7	1,1063	0,049 (30 °C)
2-Хлортолуол	126,6	159,1	1,0825	нет данных
Бензол	78,11	80,1	0,8790	0,073 (25 °C)
Толуол (метилбензол)	92,14	110,6	0,8669	0,014 (20 °C)
Этилбензол (фенилэтан)	106,16	136,2	0,8671	0,014 (15 °C)
о-Ксилол (1,2-диметилбензол)	106,16	144,4	0,8802	менее 0,015
м-Ксилол (1,3-диметилбензол)	106,16	139,1	0,8642	менее 0,015
п-Ксилол (1,4-диметилбензол)	106,16	138,3	0,8611	менее 0,015
Стирол (винилбензол)	104,14	145,0	0,9059	0,05 (40 °C)
Кумол (изопропилбензол)	120,20	152,4	0,8618	менее 0,01 (20 °C)
Пропилбензол	120,2	159,0	0,8600	0,0055 (25 °C)
1,2,4-Триметилбензол (псевдокумол)	120,18	169,3	0,87852	нет данных

Таблица 15.2

ПДК, класс опасности ЛОВ и источники их поступления

Вещество	ПДК, мг/дм ³ , класс опасности (в скобках) для водных объектов		Основные источники поступления [13, 14]
	рыбохозяйственного значения [9]	хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [10-12]	
Метан	0,01 (III)	2 ^{ОДУ} (II)	Входит в состав нефти и нефтепродуктов; в природных водах имеет биогенное происхождение
Ацетон	0,05 (III)	2,2 (III)	Производство фенола, ацетона, α-метилстирола, синтетического каучука, лаков, красок, ацетатного шелка, целлюлоида; растворитель резины, виниловых смол и др.
Винилхлорид	0,000008 (I)	0,005 ^к (I)	Производство основного органического синтеза; получение стирола, синтетического каучука; производство полимерных материалов и пластмасс
Хлорэтан	-	0,2 (IV)	Производство полистирола, стеклопластика, синтетического каучука, спирта, пластмасс, стекложута; растворитель полиэфирных смол, модификатор алкидных смол
Метиленхлорид	9,4 (IV)	0,02 ^к (I)	Производство пластмасс, синтетического каучука и волокон, фармацевтических препаратов и поверхностно-активных веществ; растворитель ацетатов целлюлозы; хладагент в холодильных установках «хладон-30»
Хлороформ	0,005 (I)	0,06 ^к (I)	Производство хлорированных углеводородов метанового ряда, лаков, красок, хладагентов, фторопластов, фармацевтических препаратов; применяется как растворитель, экстрагент
Четыреххлористый углерод	0,001 (II)	0,002 ^к (I)	Производство фреонов; экстрагент, растворитель для обезжиривания, огнетушения, в химчистке
1,2-Дихлорэтан	0,1 (III)	0,003 ^к (I)	Производство лаков; нефтепереработка (для обезмасливания и обеспарафинирования); обезжиривание металлических стружек; растворитель смол; применяется в химчистке и в сельском хозяйстве как антисептик и фумигант
Трихлорэтилен	0,01 (IV)	0,06 (II)	Производство основного органического синтеза; получение искусственных волокон, фармацевтических препаратов; используется в пищевых, кожевенных и металлообрабатывающих отраслях промышленности; применяется в химчистке
Тетрахлорэтилен	0,16 (III)	0,005 ^к (I)	Производство хладона-113; текстильная промышленность, химчистка, для обезжиривания металлических поверхностей
Хлорбензол	0,001 (III)	0,02 (III)	Производство красителей, взрывчатых веществ, ядохимикатов, клеев, лаков, эмалей, резино-технических изделий, парфюмерии, фармацевтических препаратов
2-Хлортолуол	-	0,2 (III)	Производство термостойких смол, гербицидов, фармацевтических препаратов; применяется как растворитель

Продолжение таблицы 15.2

Бензол	0,5 (IV)	0,001 ^к (I)	Производство этилбензола, кумола, фенола, стирола, искусственных волокон и пластмасс; применяется для обезжиривания при работе с лазерами, с жиросодержащими отходами
Толуол	0,5 (III)	0,024 (IV)	Производство лаков, красок, электроизоляционных материалов, фенолформальдегидных смол, синтетических душистых веществ; растворитель для полимеров
Этилбензол	0,001 (III)	0,002 (IV)	Производство основного органического синтеза; получение стирола, синтетического каучука; добавка к моторному топливу для повышения октанового числа
о-Ксилол м-Ксилол п-Ксилол	0,05 (III)	0,05 (III)	Производство терефталевой кислоты, фталевого ангидрида, лаков, красок, нефтепереработка, синтез красителей; м-ксилол используется как добавка к моторному топливу для повышения октанового числа
Стирол	0,1 (III)	0,02 ^к (I)	Производство полистирола, стеклопластика, синтетического каучука, спирта, пластмасс, стекложута; растворитель полиэфирных смол, модификатор алкидных смол
Кумол	0,1 (III)	0,1 (III)	Лакокрасочная промышленность, промежуточный продукт при синтезе фенола, используется как добавка к моторному топливу для повышения октанового числа
Пропилбензол	-	0,2 (III)	Производство фенола, ацетона, α-метилстирола, синтетического каучука; используется как добавка к моторному топливу для повышения октанового числа бензинов; применяется в текстильной промышленности, полиграфии
1,2,4-Триметилбензол	0,5 (III)	-	Нефтеперерабатывающая, химическая промышленность; органический синтез; растворитель лаков, красок; добавка к моторному топливу для повышения октанового числа
ОДУ – ориентировочный допустимый уровень; ^к – канцерогены			

Метан (CH₄) – наиболее распространённый на Земле органический газ. Наряду с диоксидом углерода, закисью азота, озоном и др. метан входит в основной состав «парниковых газов» атмосферы [15]. Метан является компонентом химического состава практически всех типов вод. В поверхностных водах суши метан имеет, в основном, биогенное происхождение и является конечным продуктом биохимического разложения широкого круга органических соединений, поступающих в водные объекты вследствие хозяйственной деятельности человека.

Метанообразующие бактерии составляют большую и многообразную группу (несколько десятков видов) анаэробных беспоровых организмов, имеющих общую способность продуцировать метан в процессе анаэробного дыхания [16-18]. Метанообразование, в основном, происходит в донных отложениях, но в хорошо прогретых слоях воды при высоком содержании органического вещества и дефиците

кислорода метаногенез может идти и в поверхностных слоях воды, причем концентрация метана в этом слое может быть выше, чем в придонном [18-20].

Наиболее высокие концентрации метана характерны для водных объектов, подверженных антропогенному воздействию. Характер распределения метана по длине рек, подверженных такому воздействию, резко отличается от распределения концентраций метана в воде рек фоновых регионов, где концентрация метана в воде, как правило, увеличивается от истока к устью рек. Для рек загрязнённых районов метан ведёт себя скачкообразно, резко увеличиваясь в местах сосредоточенного антропогенного воздействия и снижаясь после прохождения зоны загрязнения [19]. Загрязняющие вещества в водных объектах в процессе гидролиза и ферментации распадаются на более простые: низшие спирты, жирные кислоты и их соли, углекислый газ и др., которые используются метанообразующими бактериями. Важно, что нередко в сточных водах изначально содержатся вещества типа низших спиртов, солей карбоновых кислот и пр., которые напрямую могут быть использованы бактериями-метаногенами, при этом процесс метанообразования в воде резко ускоряется и формируются зоны с повышенным относительно фона содержанием метана. Это ведёт к ухудшению экологической обстановки – усилению токсического воздействия на чувствительные к метану группы гидробионтов, возникновению локальных заморов рыбы, резкому снижению «самоочищающего потенциала» водного объекта [20]. В зонах с повышенным содержанием метана выявлены и высокие скорости метаноокисления, создающие дефицит кислорода в водном объекте [17, 18].

Для рыбообразных прудов установлено, что при концентрации метана в воде, не превышающей $50-60 \text{ мм}^3/\text{дм}^3$, гибель рыбы не наблюдается, при $140 \text{ мм}^3/\text{дм}^3$ отмечена гибель отдельных рыб, а при $250-500 \text{ мм}^3/\text{дм}^3$ происходит массовая гибель рыбы. Определение растворенного метана в воде рыбообразных прудов используют для ранней диагностики стрессового состояния водоёма [19].

Метан является чутким показателем загрязнения водного объекта органическими веществами. В олиготрофных водных объектах концентрация метана незначительна: от долей до нескольких единиц $\text{мм}^3/\text{дм}^3$; в мезотрофных она выше, в эвтрофных может достигать сотен $\text{мм}^3/\text{дм}^3$.

Многолетние наблюдения за поведением метана в природных водах, проведенные авторами в 1990-2001 годах, и сопоставление его концентрации с содержанием основных загрязняющих веществ (таб-

лицы 15.3, 15.4) позволили дать оценку уровня загрязненности водного объекта (в целом или отдельных его участков) при различной трофности по содержанию метана.

Таблица 15.3

Концентрация метана и величины некоторых гидрохимических показателей качества вод в загрязненных водных объектах

Водный объект, пункт отбора пробы	Источники загрязнения	Метан, мм ³ /дм ³	Взвешенные вещества, мг/дм ³	Растворенный кислород, мг/дм ³	ХПК, мг/дм ³	БПК ₅ , мг/дм ³	Нефтепродукты, мг/дм ³	Азот аммонийный, мг/дм ³
р. Раковка, устье	Сточные воды масложирокombината	5850	38	4,1	33,5	2,8	0,07	1,35
р. Комаровка, устье	Сточные воды сахарного комбината	1990	61	5,8	15,5	2,9	0,05	0,30
р. Раздольная, г. Уссурийск	Бытовые сточные воды, сточные воды кожевенного комбината	222	185	6,9	32,2	2,6	0,03	0,51
р. Роста, г. Мурманск	Бытовые сточные воды, сточные воды автотранспортного предприятия	97,0	77	8,4	14,3	1,7	1,04	0,50
ручей Варничный, г. Мурманск	Бытовые сточные воды, сточные воды автотранспортного предприятия	287	380	9,0	154	7,7	0,64	1,01

Ориентировочная оценка представлена в таблице 15.5. Определение содержания метана в сточных водах различных производств (таблица 15.4) показало, что при наличии значительного количества органических веществ метаногенез интенсивно протекает уже в самих сточных водах. Исключение составляют сточные воды химических производств, а также сточные воды, подверженные сильному хлорированию, в которых процесс метаногенеза ингибируется.

Таблица 15.4

Концентрация метана и величины некоторых гидрохимических показателей качества вод в условно чистых и загрязненных участках водных объектов

Водный объект, пункт отбора пробы	Характеристика качества воды на исследуемом участке объекта	Метан, мм ³ /дм ³	Органический углерод, мг/дм ³	Растворенный кислород, мг/дм ³	БПК ₅ , мг/дм ³	Азот аммонийный, мг/дм ³
р. Кубань, г. Кропоткин	Условно чистая	5,7	5,2	12,0	-	0,12
р. Аксай, ниже Западенской балки	Загрязненная	102	5,4	5,6	3,6	0,24
р. Белая, ниже г. Прибельск	Загрязненная	112	11,4	9,4	6,2	0,67
р. Темерник, устье	Очень загрязненная	1315	11,2	3,0	24,1	7,0
Нефтеперерабатывающий завод	Сточные воды	1476	31,4	-	22,0	60,0
Химический завод	Сточные воды	0,5	27,6	-	33,6	0,5

Таблица 15.5

Ориентировочная оценка степени загрязненности водного объекта по концентрации метана

Оценка степени загрязненности	Концентрация метана, мм ³ /дм ³	
	Олиготрофный водный объект	Эвтрофный водный объект
Условно чистые	до 2	до 20
Слабо загрязненные	От 2 до 4	От 20 до 40
Загрязненные	свыше 4	От 40 до 100
Очень загрязненные	-	Св. 100

Концентрацию метана при гидрохимических исследованиях, как правило, измеряют в объёмных единицах – мм³/дм³ (или мкл/л), что принято в смежных науках (микробиология, океанология и др.). В пресноводных объектах концентрация метана варьирует в основном от долей до сотен мм³/дм³.

Ацетон. Ацетон является одним из наиболее распространенных растворителей, широко использующихся в промышленности и в быту (таблица 15.2). Наиболее важным источником загрязнения водных объектов ацетоном считают предприятия по производству фенолов, ацетона, уксусной кислоты и переработке твёрдого топлива [13, 21]. Со сточными водами различных производств ацетон поступает в водные объекты. Концентрация ацетона (мг/дм³) в сточных водах неко-

торых производств может составлять: уксусной кислоты и уксусного ангидрида – от 40 до 500; фармацевтических препаратов, пестицидов – от 200 до 300; газогенераторных станций на древесине – от 50 до 1500; производств по переработке сланцев – от 100 до 3000 [13].

К природным источникам поступления ацетона в окружающую среду относят жизнедеятельность высших растений, почвенных и водных микроорганизмов, некоторых простейших водорослей. Наряду с органическими кислотами и спиртами ацетон является типичным продуктом сбраживания углеводов у анаэробных спорообразующих бактерий-кловстридий. Например, при сбраживании глюкозы клетками кловстридий сначала выделяется масляная кислота; по мере подкисления среды начинают синтезироваться ферменты, действие которых приводит к накоплению ацетона. При брожении в щелочной среде некоторые штаммы восстанавливают ацетон до 2-пропанола [16].

Ацетон обладает способностью к окислению, при этом потребляется большое количество кислорода (до 1,84 мг на 1 мг ацетона), что может создать угрозу нарушения кислородного режима в водных объектах. При концентрации ацетона в воде до 100 мг/дм³ вредного действия на процессы биохимического потребления кислорода не отмечено [21]. В концентрациях свыше 40 мг/дм³ ацетон придает воде запах, свыше 12 мг/дм³ – привкус. Сведения о влиянии ацетона на водные организмы немногочисленны и противоречивы. Так по одним данным токсическая концентрация для дафний от 8000 до 12000 мг/дм³, для форели – 14000 мг/дм³, по другим данным средняя переносимая концентрация для дафний за 24 ч составляет 10 мг/дм³ [13].

В незагрязненных водах концентрации ацетона обнаружены в диапазоне от 0,02 до 0,1 мг/дм³, в загрязненных от 1 до 6 мг/дм³ и выше [22].

При обеззараживании хлором воды, содержащей ацетон, образуются хлорорганические соединения различной степени хлорирования, многие из которых проявляют токсические и мутагенные свойства [23].

Летучие хлорзамещенные углеводороды (ЛХУ) являются производными предельных (хлорэтан, метилхлорид, хлороформ, четырёххлористый углерод, 1,2-дихлорэтан и др.), непредельных углеводородов (винилхлорид, три- и тетрахлорэтилены), а также ароматических углеводородов (хлорбензолы, хлортолуолы). Преимущественно это жидкости с низкой растворимостью, тяжелее воды. Винилхлорид, хлорэтан – газы [14, 24].

ЛХУ находят широкое применение (таблица 15.2). В окружающую среду они поступают с выбросами промышленных предприятий в виде паров, со сточными водами, вследствие потерь при производстве, хранении и транспортировке. С атмосферными осадками и сточными водами ЛХУ поступают непосредственно в водные объекты; кроме того, они могут образовываться при взаимодействии активного хлора (используемого при хлорировании питьевых вод и вод плавательных бассейнов, а также при обеззараживании сточных вод) с органическими соединениями природного (гуминовые и фульвокислоты, белки, аминокислоты, углеводы, полисахариды) и антропогенного (высокомолекулярные полимеры – коагулянты и др.) происхождения [7, 8, 14]. Некоторые ЛХУ практически всегда присутствуют в водопроводной воде, подвергнутой хлорированию: хлороформ, метиленхлорид, четырёххлористый углерод, три- и тетрахлорэтилены, дибромхлорметан, бромдихлорметан [25].

Благодаря своим физико-химическим свойствам (высокой летучести, малой растворимости и т.д.), ЛХУ активно мигрируют в атмосферу (особенно в тёплое время года), переносятся по пищевым цепям, многие из них отличаются высокой кумулятивностью в гидробионтах и водорослях [14].

Несмотря на сравнительно высокую химическую и биологическую устойчивость, ЛХУ подвергаются фотохимической деградации, биотрансформации микроорганизмами. Эти процессы зачастую приводят к поступлению в окружающую среду токсических продуктов их превращений: хлорированных углеводов, хлорацетальдегида, хлоруксусной кислоты, соляной кислоты и др. Например, тетрахлорэтилен под влиянием бактерий превращается в три-, ди- и монохлорпроизводные этана и этилена, в том числе, винилхлорид, хлорэтан [14].

ЛХУ – одни из наиболее опасных загрязняющих веществ для водной среды. Большая часть из них являются опасными для человека и гидробионтов из-за токсичности, мутагенных, наркотических и канцерогенных свойств; многие из ЛХУ относятся к первому классу опасности (таблица 15.2).

ЛХУ и продукты их распада влияют на состав атмосферы и климат Земли, с их действием связывают разрушение озонового слоя. Усиление загрязнения окружающей среды летучими хлорорганическими углеводородами – вероятная причина роста раковых заболеваний [14].

В загрязнённых водных объектах концентрация отдельных ЛХУ в зависимости от времени года может достигать десятков и даже со-

тен микрограммов в кубическом дециметре, достигая максимума зимой. В теплый период концентрация уменьшается за счет активного улетучивания ЛХУ в атмосферу.

Летучие ароматические углеводороды (ЛАУ). Наиболее важными представителями ЛАУ являются бензол и его гомологи: толуол, этилбензол, ксилолы, кумол и др., а также соединения, содержащие кратные углерод-углеродные связи в боковой цепи, например, стирол (таблица 15.1).

ЛАУ обладают высокой летучестью, низкой растворимостью в воде, большой подвижностью и резким устойчивым запахом. Они широко распространены в окружающей среде – атмосфере, воде, почве. Предполагается, что в мировом масштабе около 100 тысяч тонн бензола, 50 тысяч тонн толуола и 15 тысяч высших ЛАУ поступает в атмосферу при испарении моторного топлива, его перегрузке, транспортировке и с выхлопными газами движущегося транспорта, в состав которых они входят. Концентрация ЛАУ в выхлопных газах автомобилей может составлять: для бензола до 320, толуола до 490, м-ксилола до 300 и п-ксилола до 20 мг/м³ [1, 14].

В атмосфере ЛАУ мигрируют на значительные расстояния (на десятки и сотни километров) и поступают в воду и почву либо вследствие прямого контакта атмосфера-вода, либо с атмосферными осадками. При определении ЛАУ в озёрной воде было обнаружено заметное увеличение их концентраций в воскресные летние дни (влияние выхлопных газов автомобилей, моторного топлива лодок, катеров и т.д.), а в середине недели концентрации ЛАУ падали до фонового уровня [1]. Другим важным источником загрязнения водных объектов ЛАУ являются сточные воды химической, нефтеперерабатывающей промышленности, производств основного органического синтеза и т.д. (таблица 15.2).

Попадая в водные объекты, ЛАУ подвергаются физическому (испарение), а также химическому, фотохимическому и биохимическому воздействию. В силу своих физико-химических свойств они относительно легко переходят из воды в атмосферу, особенно при повышении температуры и волнении воды. Фотохимическое окисление ЛАУ происходит при участии свободных радикалов ($\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{O}_2$), образующихся под воздействием солнечного УФ-излучения. Конечными продуктами являются небольшие неорганические молекулы, например, CO_2 , CO , H_2O [26, 27].

Биохимическое окисление ЛАУ осуществляется благодаря наличию в водной среде и донных отложениях микроорганизмов. Способ-

ностью расщеплять ЛАУ с разрывом ароматического кольца обладают многие бактерии. Наиболее широко распространены и изучены бактерии, принадлежащие к роду *Pseudomonas*. Основными факторами, влияющими на бактериальное окисление ЛАУ до CO_2 и H_2O , являются:

- наличие у организма соответствующей системы ферментов;
- пригодность к активному транспорту через клеточную оболочку;
- обеспеченность кислородом, содержание которого должно быть в несколько раз больше, чем самих углеводов.

Биохимическое окисление ЛАУ может происходить по разным механизмам в зависимости от наличия или отсутствия заместителей в кольце. Разрыв ароматического кольца происходит под действием фермента диоксигеназы, в результате которого образуется пирокатехин. Дальнейшим продуктом окисления являются карбоновые кислоты и в конечном счете CO_2 и H_2O [16, 18, 26]. На скорость биохимического окисления существенно влияет температура [18, 27].

В незагрязненных природных водах ЛАУ содержатся в незначительных количествах (доли или единицы микрограммов в кубическом дециметре). Повышенные концентрации ЛАУ в водных объектах имеют место при поступлении их со сточными водами и атмосферными осадками, загрязненными этими соединениями, а также с подземными водами, контактирующими с нефтяными и газовыми месторождениями.

В загрязненных водных объектах и очищенных сточных водах концентрация отдельных ЛАУ может достигать десятков микрограммов в кубическом дециметре, а в некоторых случаях и выше.

ЛАУ оказывают токсическое и раздражающее действие, придают воде и гидробионтам неприятный запах и вкус. Бензол и стирол обладают канцерогенными свойствами [13, 28, 29]. Толуол вызывает у водных организмов наркотический эффект при концентрации 11 мг/дм^3 . Среднесмертельные концентрации толуола для некоторых рыб (лосось, полосатый окунь) – $5\text{--}7 \text{ мг/дм}^3$ [13, 14]. Ксилол при концентрации в воде 10 мг/дм^3 подавляет рост некоторых водорослей, снижает фотосинтез; радужная форель при этой концентрации гибнет [14, 30]. Этилбензол может существенно нарушать процессы самоочищения водоема, в концентрациях 10 мг/дм^3 и выше приводит к увеличению биохимического потребления кислорода. Содержание этилбензола в воде свыше 25 мг/дм^3 вызывает у рыб возбуждение, нарушение координации движения, паралич мускулатуры, частичную

их гибель. При концентрации 60 мг/дм³ все рыбы находящиеся в воде, погибают [31].

Обнаружено, что при концентрациях ЛАУ от 0,05 до 1 мг/дм³, сохраняющейся в течение длительного времени, рыбы приобретают неустрашимый запах и непригодны в пищу. Концентрация большинства представителей ЛАУ порядка 1 мг/дм³ представляет опасность для личинок, головастиков и особенно для планктона. ЛАУ способны накапливаться в тканях, мышцах, печени гидробионтов [14, 28-31]. ПДК и класс опасности ЛАУ приведены в таблице 15.2.

15.2. Методы определения

Аналитическое определение ЛОВ в воде имеет ряд специфических особенностей, связанных как с низким уровнем их содержания, многокомпонентностью состава вод, так и с возможностью потерь при отборе и анализе проб вследствие высокой летучести этих веществ. Низкие концентрации вызывают необходимость предварительного выделения и концентрирования ЛОВ, а также поиска способа достоверной идентификации определяемых соединений в присутствии большого количества посторонних веществ, что предполагает использование высокоэффективного и высокоинформативного физико-химического метода анализа. Таковым является газовая хроматография, позволяющая разделять, идентифицировать и количественно определять индивидуальные компоненты в сложных смесях. Важную роль в получении достоверного результата играет не только выбор метода анализа, но и выбор способов отбора пробы, пробоподготовки, выделения и концентрирования анализируемых компонентов и др.

Одним из методов выделения ЛОВ является экстракционное концентрирование органическими растворителями, особенно широко применяемое для определения галогенпроизводных и ароматических углеводородов [32, 33]. Главными отрицательными факторами этого способа является образование эмульсии (устранить которую часто практически невозможно), соэкстракция многих веществ, мешающих дальнейшему ходу анализа, необходимость упаривания полученного экстракта с целью концентрирования, что ведет к несомненной потере ЛОВ, применение особо чистых экстрагентов и трудность их отделения при хроматографировании от наиболее легких из определяемых соединений.

Вакуумное концентрирование основано на выделении органических компонентов при снижении давления над раствором, ускоряемого нагреванием (термовакuumные методы). Применение его затрудняется наличием в пробе воды твердых примесей (взвешенные вещества) и поверхностно-активных веществ, вызывающих неравномерное кипение и пенообразование, а также потребностью в специальной аппаратуре [33, 34].

Достаточно широко для концентрирования используются сорбционные методы с использованием различных сорбентов (твердофазная экстракция). Выделение и концентрирование может осуществляться как непосредственно из воды, прокачиваемой через сорбент, так и выделением ЛОВ из воды пропусканием инертного газа или под действием вакуума с последующим концентрированием их на сорбенте [34-37]. Для определения ряда ЛОВ использовалось криогенное концентрирование, которое исключает разложение недостаточно устойчивых соединений, а также позволяет снизить степень необратимой адсорбции по сравнению с сорбционными методами [34, 38]. Использование этого метода затрудняет необходимость применения специальной аппаратуры.

От перечисленных выше нежелательных эффектов практически свободен метод анализа равновесного пара (АРП) [3, 25, 36, 39-41]. В зависимости от условий осуществления фазовых равновесий следует различать две группы методов АРП [3, 36, 39]:

1) динамические варианты – когда летучие компоненты выделяют из воды потоком газа-носителя и концентрируют в сорбционной или криогенной ловушке; из ловушки ЛОВ поступают в испаритель хроматографа после ее нагревания (термодесорбции);

2) статические варианты – когда газовая и конденсированная фазы образуют замкнутую систему, в которой устанавливается определенное равновесное состояние.

Динамический АРП устраняет недостатки жидкостной экстракции, обеспечивает достаточно низкий предел обнаружения в воде, однако методика предусматривает многостадийную подготовку пробы к анализу, включающую извлечение потоком инертного газа летучих примесей из воды, их концентрирование, десорбцию и дозирование в хроматографическую колонку. Такая процедура пробоподготовки может повлечь за собой потери ЛОВ, связанные с отбором, хранением и транспортировкой проб в лабораторию, а также с термической десорбцией улавливаемых на сорбенте примесей.

Предпочтительным для определения ЛОВ в воде оказывается статический АРП, хотя по чувствительности он несколько уступает динамическому. Методики, основанные на этом принципе, сочетают в себе простоту пробоподготовки и минимальную возможность потерь ЛОВ при выполнении отбора и анализа проб с высокой чувствительностью и селективностью, обеспечивающей определение ЛОВ в воде на уровне микрограммов в кубическом дециметре. Проба воды помещается в специальные флаконы для АРП, снабженные герметичными крышками (с резиновым уплотнением и тефлоновыми прокладками), имеющими отверстие для отбора паровой фазы. При установлении равновесия летучие вещества переходят в газовую фазу над пробой воды, аликвота которой вводится с помощью шприца или дозатора равновесного пара в хроматографическую колонку. На данной стадии газовой экстракции обеспечивается селективный переход лишь летучих веществ из пробы воды, а менее летучие органические вещества остаются в растворе и не оказывают мешающего влияния на ход определения, чего нельзя добиться при использовании жидкостно-жидкостной экстракции. Для более быстрого установления равновесия в системе жидкость-пар, а также повышения чувствительности определения применяют подогрев флакона с пробой и добавление высаливающего агента.

В настоящее время АРП является ведущим методом в анализе ЛОВ. В Гидрохимическом институте разработка методик газохроматографического определения ЛОВ методом АРП проводится с 1985 г.

15.3. РД 52.24.512. Объёмная концентрация метана в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара

15.3.1. Область применения

15.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) объёмной концентрации метана в диапазоне от 0,5 до 600 мм³/дм³ в пробах природных и очищенных сточных вод газохроматографическим методом с использованием АРП.

15.3.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

15.3.2. Требования к показателям точности измерений

15.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 15.6.

Предел обнаружения метана составляет $0,2 \text{ мм}^3/\text{дм}^3$.

Таблица 15.6

Диапазон измерений объёмной концентрации метана, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений объёмных концентраций $X, \text{мм}^3/\text{дм}^3$	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r, \text{мм}^3/\text{дм}^3$	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R, \text{мм}^3/\text{дм}^3$	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta, \text{мм}^3/\text{дм}^3$
От 0,5 до 70 включ.	$0,03 + 0,060 \cdot X$	$0,05 + 0,083 \cdot X$	$0,1 + 0,21 \cdot X$
Св. 70 до 600 включ.	$3 + 0,035 \cdot X$	$4 + 0,052 \cdot X$	$9 + 0,13 \cdot X$

15.3.2.2. Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

15.3.3. Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

15.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

15.3.3.1.1. Хроматограф газовый Цвет-500, Цвет-800, Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором (далее – ПИД).

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

15.3.3.1.3. Микрошприц МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 – 1 шт.

15.3.3.1.4. Микрошприцы компании «Hamilton» вместимостью: 1 мм^3 – 1 шт.; 10 мм^3 – 1 шт.; 100 мм^3 – 1 шт.; 500 мм^3 – 1 шт.; 1000 мм^3 – 1 шт.

15.3.3.1.5. Шприцы медицинские со стеклянным поршнем с иглами инъекционными по ТУ 64-1-378-90 вместимостью 1, 2 см³ или шприцы газовые любого типа, например, фирмы «Hamilton» вместимостью 1, 2 см³.

15.3.3.1.6. Секундомер механический СОПр-2а-3-000 по ТУ 25.1894.003-90.

15.3.3.1.7. Термометр жидкостной стеклянный лабораторный по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения от 0 °С до 50 °С с ценой деления не более 0,5 °С.

15.3.3.1.8. Дозатор пипеточный ЛЕНПИПЕТ, ДПОПц-1-1000-5000 объем дозирования от 1000 до 5000 мм³ (от 1 до 5 см³) кат. № 4027682 по ТУ 9452-002-33189998-2002.

15.3.3.1.9. Цилиндр мерный исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см³.

15.3.3.1.10. Стакан, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 см³ – 1 шт.

15.3.3.1.11. Колонка хроматографическая стеклянная с внутренним диаметром от 2 до 3 мм, длиной 3 м, входящая в комплект хроматографа.

15.3.3.1.12. Кварцевая капиллярная колонка с привитой фазой 5 % фенилметилполисилоксана (SE-54, HP-5, DB-5, ZB-5 и др.) длиной 30 м, диаметром 0,53 мм, с толщиной плёнки неподвижной фазы от 3,0 до 5,0 мкм; кварцевая капиллярная колонка с фазой FFAP (DB-FFAP, BP21 FFAP) или Carbowax 20 М длиной 30 м, диаметром 0,32 мм, с толщиной пленки неподвижной фазы от 0,25 до 0,52 мкм.

15.3.3.1.13. Флаконы для АРП – флаконы аптечные с навинчивающимися пробками по ТУ 64-2-109-82 номинальной вместимостью 30 см³ и 50 см³ или флаконы импортные (например, фирмы Agilent Technologies: виалы вместимостью 20 см³ кат. № 5182-0837, крышки алюминиевые обжимные кат. № 9301-0718, септы кат. № 9301-0976, обжимное устройство кат. № 5040-4669, разжимное устройство кат. № 5040-4671).

15.3.3.1.14. Резиновые вкладыши для пенициллиновых флаконов.

15.3.3.1.15. Трубка капиллярная из фторопласта Ф-4 МБ 3,0x1,0x1,0 по ТУ 6-05-041-760-83 длиной 1,5-2,0 м.

15.3.3.1.16. Капельница по ГОСТ 25336-82 вместимостью 25 см³ – 1 шт.

15.3.3.1.17. Колба коническая, тип Кн, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 с притертой пробкой вместимостью 1000 см³ – 1 шт.

15.3.3.1.18. Чашка кристаллизационная цилиндрическая ЧКЦ (кристаллизатор) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 номинальной вместимостью 2500 см³.

15.3.3.1.19. Блок-дозатор равновесного пара (ДРП) к хроматографу.

15.3.3.1.20. Генератор водорода любой марки, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

15.3.3.1.21. Компрессор любого типа для питания воздухом детектора газового хроматографа.

15.3.3.1.22. Насос вакуумный любого типа.

15.3.3.1.23. Батометр любого типа вместимостью не менее 2 дм³.

15.3.3.1.24. Ведро эмалированное вместимостью не менее 10 дм³.

15.3.3.1.25. Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур до 200 °С.

15.3.3.1.26. Термостатируемая баня (водяной термостат) любого типа, обеспечивающий температуру (50 ± 1) °С.

15.3.3.1.27. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

15.3.3.1.28. Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 15.3.3.1.

15.3.3.2. Реактивы и материалы

15.3.3.2.1. Метан газообразный чистый по ТУ 51-841-87 с содержанием основного вещества не менее 99,9 % (баллон емкостью от 1 до 12 дм³ с редуктором).

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

15.3.3.2.3. Хромосорб W-AW (фракция от 0,25 до 0,31 мм или от 0,20 до 0,25 мм) с 10 (15) % нанесенной неподвижной фазы FFAP (сополимер полиэтиленгликоля с 2-нитротерефталевой кислотой); Porapak Q или Porapak N, MESH 50-80 или силохром С-120 (фракция от 0,315 до 0,5 мм).

15.3.3.2.4. Хлорид ртути (II) (сулема) по ТУ 2624-001-48438881-98, ч.д.а.

15.3.3.2.5. Азот нулевой, марка «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный ос. ч. (1 сорт) по ГОСТ 9293-74.

15.3.3.2.6. Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

15.3.3.2.7. Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

15.3.3.2.8. Пленка из фторопласта-4 марки КО по ГОСТ 24222-80 толщиной от 0,01 до 0,02 мм и 0,04 мм.

15.3.3.2.9. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 15.3.3.2.

15.3.4. Метод измерений

Выполнение измерений объемной концентрации метана газохроматографическим методом основано на анализе равновесного пара над пробой воды, нагретой в герметично закрытом флаконе до температуры (50 ± 1) °С.

Качественную идентификацию метана осуществляют по времени удерживания при сравнении хроматограмм пробы и градуировочного образца.

Расчет количественного содержания метана проводят по соотношениям высот или площадей хроматографических пиков на хроматограммах градуировочного образца и пробы воды.

Газохроматографический анализ проб допускается выполнять либо в стационарной лаборатории, либо при наличии портативного хроматографа, в передвижной лаборатории непосредственно на водном объекте.

15.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

15.3.5.1. При выполнении измерений метана в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

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

15.3.5.3. Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

15.3.5.4. Приготовление градуировочного раствора метана следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

15.3.5.5. Оператор, выполняющий измерения на хроматографе, должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием, сжатыми и горючими газами.

15.3.5.6. Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

15.3.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 2 лет, владеющих техникой газохроматографического анализа и освоивших методику.

15.3.7. Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при $25 ^\circ\text{C}$;
- напряжение в сети $(220 \pm 10) \text{ В}$;
- частота переменного тока в сети питания $(50 \pm 1) \text{ Гц}$.

15.3.8. Подготовка к выполнению измерений

15.3.8.1. Отбор и хранение проб

15.3.8.1.1. Отбор проб для выполнения измерений концентрации метана производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Для предотвращения потерь метана аликвоты пробы для его определения отбирают в заранее подготовленные флаконы перед отбором аликвот для определения кислорода. Промежуток времени между отбором пробы из водного объекта и перенесением пробы во флаконы должен быть минимальным.

15.3.8.1.2. Если отбор проб воды из водного объекта производят батометром, то шланг батометра при заполнении флакона водой опускают до его дна, поднимая по мере заполнения флакона и позво-

ляя части воды вылиться. Немедленно отбирают с помощью дозатора 5 см³ воды из флакона, затем добавляют 1 каплю консерванта (хлорида ртути (II)) и флакон герметично закрывают.

При отборе придонных проб воды необходимо, чтобы расстояние между батометром и дном водоема было не менее 0,5 м, в противном случае возможен захват метана из ила.

15.3.8.1.3. Допустимо отбирать аликвоту пробы поверхностного горизонта непосредственно из водного объекта (с мостков, лодки и др.). Для этого флакон опускают примерно на 20 см³ ниже поверхности воды, слегка наклонив против течения, и заполняют доверху. Немедленно отбирают с помощью дозатора 5 см³ воды из флакона, затем добавляют консервант и флакон герметично закрывают.

15.3.8.1.4. При отсутствии батометра возможен отбор проб эмалированным ведром, с последующим погружением флакона в воду примерно до середины ведра (далее вода из ведра отбрасывается). Флакон заполняют доверху, отбирают дозатором 5 см³ воды, консервируют и герметизируют пробу.

15.3.8.1.5. Законсервированные пробы воды могут храниться в течение недели при температуре 4 °С и в течение 3 суток при температуре не выше 20 °С. Транспортируют и хранят флаконы в горизонтальном положении.

15.3.8.2. Приготовление растворов и реактивов

15.3.8.2.1. Вода, не содержащая метана

Дистиллированную воду кипятят в течение 30 мин в конической колбе вместимостью 1000 см³, охлаждают в кристаллизаторе с водой, имеющей температуру не выше 10 °С. После охлаждения воды до комнатной температуры колбу закрывают притертой стеклянной пробкой. Если температура воды в кристаллизаторе поднимается выше 10 °С, добавляют лед. Хранят не более суток.

15.3.8.2.2. Раствор хлорида ртути (II)

В стакане растворяют 3,7 г хлорида ртути (II) в 50 см³ дистиллированной воды. Раствор хлорида ртути(II) переносят в склянку из темного стекла. Раствор устойчив.

15.3.8.3. Подготовка флаконов

15.3.8.3.1. В качестве флаконов для АРП с ручным вводом проб используют стеклянные (аптечные) флаконы номинальной вместимостью 30 см³ (полной вместимостью (43±1) см³). Флаконы должны быть снабжены навинчивающимися пластмассовыми крышками.

Для отбора аликвоты равновесного пара в крышке флакона просверливают отверстие диаметром от 1,5 до 2,0 мм для ввода иглы шприца. Герметизацию аптечных флаконов осуществляют с помощью резинового вкладыша от пенициллиновых флаконов, у которого срезают выступающую часть. Уплотнение осуществляют гладкой стороной вкладыша.

Резину от контакта с пробой защищают прокладкой, вырезанной из фторопластовой пленки толщиной 0,04 мм. Фторопластовая прокладка заменяется после каждого определения.

15.3.8.3.2. Флаконы подбирают таким образом, чтобы их вместимость отличалась не более, чем на $(\pm 0,5)$ см³. Для этого флакон полностью заполняют водой при комнатной температуре (если вода образует выпуклый мениск, излишек снимают стеклянной палочкой), полностью переносят воду из флакона в мерный цилиндр вместимостью 50 см³ и измеряют ее объем, равный полной вместимости флакона.

15.3.8.3.3. При использовании ДРП объем воды во флаконе рассчитывают в соответствии с руководством по его эксплуатации.

15.3.8.3.4. При отсутствии флаконов с номинальной вместимостью 30 см³ (полной вместимостью (43 ± 1) см³) и отсутствии ДРП допускается использовать для ручного отбора равновесного пара флаконы с номинальной вместимостью 50 см³ или импортные флаконы номинальной вместимостью 20 см³ (полной вместимостью 21 см³).

15.3.8.3.5. Флаконы тщательно промывают горячей водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при температуре 120 °С не менее 2 часов. При необходимости флаконы очищают механическим путем от налипших взвешенных частиц.

15.3.8.4. Подготовка хроматографических колонок

15.3.8.4.1. Колонку хроматографическую стеклянную промывают ацетоном, сушат при температуре от 100 °С до 110 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой (15.3.3.2.3). Для заполнения хроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном волокна из стеклоткани (15.3.3.2.7) и присоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым концом при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку от 35 до 45 см³/мин, выдерживают колонку при температуре от 50 °С до 60 °С в течение 30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2 град/мин до 180 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8 ч.

Во время кондиционирования рекомендуется три раза ввести в колонку равновесный с дистиллированной водой пар. Для этого во флакон для АРП приливают дистиллированную воду, оставляя 5 см³ газовой фазы, помещают флакон в термостат с температурой (50±1) °С, выдерживают в течение 15 мин, производят отбор пара и ввод его в колонку.

15.3.8.4.2. Кварцевые капиллярные колонки кондиционируют в соответствии с рекомендациями производителя в прилагаемом паспорте не подсоединяя к детектору. Во время кондиционирования необходимо ввести 0,6 см³ равновесного с дистиллированной водой пара.

15.3.8.5. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования колонки её подсоединяют к детектору, устанавливают требуемый расход газоносителя (азота) через колонку и проверяют герметичность соединений. Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. При использовании набивной колонки после выхода прибора на рабочий режим вводят в хроматограф несколько раз 2 см³ равновесного пара градуировочного образца, приготовленного по 15.3.8.8.2.

Условия хроматографирования, обеспечивающие наилучшее разделение пиков, следует устанавливать свои для каждого конкретного хроматографа и колонки, исходя из приведённых ниже рекомендаций.

Для набивной колонки:

- температура испарителя.....от 120 °С до 130 °С;
- температура колонки.....70 °С (FFAP) или 35 °С (Porapak);
- температура детектора.....от 180 °С до 200 °С;
- расход водорода.....от 28 до 30 см³/мин;
- расход азота через колонку.....от 28 до до 30 см³/мин;
- расход воздуха.....от 280 до 300 см³/мин;
- скорость диаграммной ленты
(при использовании самописца) 240 мм/ч;

– рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

Для капиллярной колонки:

- температура испарителя.....150 °С;
- температура детектора.....200 °С;
- расход газа-носителя через колонку.....2 см³/мин;
- расход водорода.....от 28 до 30 см³/мин;
- расход воздуха.....от 280 до 300 см³/мин;
- деление потока.....от 1:2 до 1:3;
- режим программирования температуры термостата колонки: изотерма при 40 °С в течение 6 мин, затем повышение температуры со скоростью 20 °С/мин до 120°С;
- скорость диаграммной ленты
(при использовании самописца) 240 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

15.3.8.6. Подготовка устройства для ввода пробы в хроматограф

Отбор и ввод в хроматограф равновесного пара осуществляют с помощью ДРП при наличии его в комплекте хроматографа. Подготовку ДРП осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации. При отсутствии ДРП аликвоту равновесного пара отбирают и вводят в хроматограф вручную шприцем.

Шприц непосредственно перед отбором равновесного пара подогревают, наполняя его несколько раз водой, не содержащей метана, с температурой (50±1) °С. Внутренняя поверхность шприца должна быть влажной, однако присутствие в шприце капель воды недопустимо.

15.3.8.7. Приготовление градуировочного раствора

В качестве градуировочного раствора используют насыщенный при определенной температуре раствор метана в воде.

Для приготовления градуировочного раствора флакон для АРП номинальной вместимостью 50 см³ заполняют доверху водой, не содержащей метана, закрывают крышкой, переворачивают вверх дном в заполненном водой кристаллизаторе и под водой открывают крышку (во флаконе не должно быть пузырьков воздуха). Трубку (15.3.3.1.15), присоединенную к редуктору баллона с метаном, опускают в кристаллизатор с водой, осторожно открывают редуктор, устанавливают ско-

рость один-два пузырька в секунду, подводят трубку во флакон и вытесняют метаном от 15 до 20 см³ воды из флакона. Трубку убирают, под водой заворачивают крышку флакона и закрывают баллон с метаном. Смешивают метан с водой и хранят в перевернутом положении (пробкой вниз) в холодильнике в течение 2 недель. Сразу готовят не менее шести флаконов с градуировочными растворами.

Перед использованием флакон встряхивают в течение 3-5 мин для установления равновесия, укрепляют вверх дном в штативе и выдерживают не менее 8 ч в месте, защищенном от сквозняков и прямого солнечного света. Эту процедуру удобно проводить в конце рабочего дня, оставляя флаконы на ночь. Рядом ставят стакан с водой, в который помещают термометр. Объемная концентрация C_i , соответствующая растворимости метана в воде при нормальном давлении при температуре от 15 °С до 34 °С, представлена в таблице 15.7.

Таблица 15.7

Объемная концентрация метана в градуировочных растворах C_i , мм³/см³ при нормальном атмосферном давлении в зависимости от температуры

Температура воды $T_{\text{в}}$, °С	Объемная концентрация метана, C_i , мм ³ /см ³	Температура воды $T_{\text{в}}$, °С	Объемная концентрация метана, C_i , мм ³ /см ³
15	39,7	25	34,0
16	39,1	26	33,5
17	38,5	27	33,0
18	37,9	28	32,5
19	37,3	29	32,1
20	36,7	30	31,6
21	36,2	31	31,4
22	35,6	32	31,0
23	35,1	33	30,6
24	34,5	34	30,2

15.3.8.8. Приготовление градуировочных образцов

15.3.8.8.1. Отбор аликвоты градуировочного раствора метана для приготовления градуировочных образцов осуществляют из флакона, укрепленного в штативе вверх дном. Через отверстие в крышке вводят иглу микрошприца в раствор примерно на 2 см и отбирают необходимую аликвоту.

15.3.8.8.2. Для приготовления градуировочных образцов в диапазоне объемных концентраций метана от 0,5 до 600 мм³/дм³ 11 флаконов для АРП заполняют водой, не содержащей метан, оставляя 5 см³ газовой фазы, и герметично закрывают. Микрошприцами вместимо-

стью 1 мм³, 10 мм³, 50 мм³, 100 мм³, 500 мм³ отбирают 0,6; 4,0; 10; 30; 50; 70; 100; 200; 300; 400 и 500 мм³ градуировочного раствора метана и вводят иглу шприца во флакон (для АРП) через отверстие в крышке. Переворачивают флакон вверх дном и вводят градуировочный раствор из шприца в воду.

Аликвоты градуировочного раствора метана объемом от 0,6 до 50 мм³ отбирают из одного флакона; от 70 до 100 мм³ – из второго флакона; а при объеме свыше 200 мм³ каждую аликвоту отбирают из отдельного флакона.

При концентрации метана в градуировочном растворе 36,7 мм³/см³, содержание метана в градуировочных образцах равно, соответственно, 0,022; 0,147; 0,37; 1,10; 1,84; 2,57; 3,67; 7,34; 11,0; 14,7; 18,4 мм³. Если объем воды во флаконе составляет 38 см³, объемная концентрация метана в градуировочных образцах будет равна, соответственно, 0,58; 3,86; 9,74; 29,0; 48,4; 67,6; 96,6; 193; 289; 387 и 483 мм³/дм³.

При использовании градуировочного раствора с другой концентрацией содержание метана в приготовленных образцах q_m , мм³, рассчитывают по формуле

$$q_m = \frac{C_i \cdot V_i}{1000}, \quad (15.1)$$

где C_i – объемная концентрация метана в градуировочном растворе, мм³/см³;

V_i – объем градуировочного раствора метана, отбираемый для приготовления градуировочного образца, мм³.

1000 – коэффициент перевода кубических миллиметров в кубические сантиметры, мм³/см³.

Объемную концентрацию метана в градуировочных образцах C_o , мм³/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_o = \frac{q_m \cdot 1000}{V}, \quad (15.2)$$

где 1000 – коэффициент перевода кубических сантиметров в кубические дециметры, см³/дм³;

V – объем воды во флаконе, см³.

Градуировочные образцы готовят перед использованием.

15.3.8.8.3. Процедура приготовления градуировочных образцов на основе водного раствора метана длительна по времени, связана с некоторыми сложностями и неудобна при регулярном использовании, поэтому в качестве градуировочных образцов при выполнении измерений объемной концентрации метана в пробах воды допустимо ис-

пользовать растворы ацетона. Для приготовления градуировочных образцов флаконы для АРП (11 шт.) заполняют водой, не содержащей метан, оставляя 5 см³ газовой фазы. Микрошприцами вместимостью 1 мм³, 10 мм³ и 25 мм³ во флаконы вводят 0,1; 0,2; 0,4; 1,0; 1,8; 2,6; 4,0; 7,0; 11,0; 15,0; 25,0 мм³ ацетона (непосредственно в воду) и герметично их закрывают.

Пример хроматограммы равновесного пара метана и ацетона приведен в приложении А на рисунке А.1.

15.3.8.9. Определение коэффициента пересчета метана по ацетону

Для установления коэффициента пересчета метана по ацетону готовят образцы, содержащие одновременно ацетон и метан. Для этого пять флаконов для АРП заполняют водой, не содержащей метан, оставляя 5 см³ газовой фазы. Микрошприцами вместимостью 1 мм³ и 10 мм³ во флаконы вводят 0,4; 1,0; 2,0; 4,0; 10,0 мм³ ацетона (непосредственно в воду) и герметично их закрывают. После этого микрошприцами вместимостью 10 мм³, 25 мм³, 50 мм³, 100 мм³ и 500 мм³ через отверстие в крышке во флаконы вводят соответственно 3,0; 20; 50; 100; 300 мм³ градуировочного раствора метана. Содержание метана в полученных образцах q_m , мм³, рассчитывают по формуле (15.1).

Выполняют анализ равновесного пара в соответствии с 15.3.9.1. Для каждого из растворов выполняют три параллельных измерения, для чего заполняют одновременно по три флакона. Измеряют высоты или площади хроматографических пиков метана и ацетона, принимая за результат среднее арифметическое из трех параллельных измерений.

Коэффициент пересчета b , учитывающий особенности распределения метана и ацетона в системе вода – равновесный пар, характеристики хроматографа ДРП, хроматографической колонки и т.п., рассчитывают по формулам

$$b = \frac{h_m \cdot V_a}{h_a \cdot q_m}, \quad (15.3)$$

$$b = \frac{S_m \cdot V_a}{S_a \cdot q_m}, \quad (15.4)$$

где h_m и h_a – высоты хроматографических пиков метана и ацетона, соответственно, мм (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

S_m и S_a – площади хроматографических пиков метана и ацетона, соответственно, мм^2 (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

V_a – объем ацетона, добавленный в градуировочный образец, мм^3 .

Значения коэффициента пересчета b , полученные при выполнении измерений всех образцов, усредняют, если они отличаются друг от друга не более, чем на $(\pm 15)\%$.

Коэффициент пересчета b устанавливают при замене газохроматографической колонки или изменении чувствительности детектора хроматографа, но не реже 1 раза в год.

15.3.9. Порядок выполнения измерений

15.3.9.1. Выполнение измерений

15.3.9.1.1. Флаконы с пробой помещают в термостатируемую баню при температуре $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ и выдерживают $(15 \pm 0,5)$ мин для установления равновесия. В течение этого времени флаконы не менее четырех раз энергично встряхивают. Если выполняют анализ серии проб, флаконы помещают в термостат поочередно так, чтобы время установления равновесия во всех флаконах было одинаковым – $(15,0 \pm 0,5)$ мин.

При отборе и вводе равновесного пара с помощью предварительно подогретого шприца вводят иглу шприца во флакон, 3–4 раза заполняют шприц и выталкивают равновесный пар обратно во флакон, затем отбирают $0,3 \text{ см}^3$ пара (при использовании капиллярной колонки) или $2,0 \text{ см}^3$ (при использовании набивной колонки) и немедленно вводят в испаритель хроматографа.

ВНИМАНИЕ! ИГЛА ШПРИЦА НЕ ДОЛЖНА КАСАТЬСЯ ПРОБЫ ВОДЫ!

15.3.9.1.2. При использовании ДРП отбор и ввод аликвоты пара осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации. При этом, в зависимости от размера петли, устанавливают такое деление потока, чтобы объем пара, попадающий в капиллярную колонку, был примерно $0,1 \text{ см}^3$.

15.3.9.1.3. Одновременно с анализом проб воды выполняют анализ градуировочных образцов (15.3.8.8) во флаконах такой же вместимости. Для выполнения количественных расчетов объемной кон-

центрации метана в качестве градуировочного образца следует из приведенных в 15.3.8.8 выбирать такой, высота пика на хроматограмме которого отличается от высоты пика метана на хроматограмме анализируемой пробы не более, чем в полтора раза.

15.3.9.1.4. Если высота пика метана на хроматограмме превышает верхний предел детектирования, то из другого флакона в испаритель хроматографа микрошприцем вводят меньшую aliquоту равновесного пара (от 50 до 100 мм³), либо увеличивают деление потока так, чтобы высота пика оказалась в пределах диапазона детектирования. При изменении деления потока необходимо одновременно выполнить анализ градуировочных образцов с более высокой концентрацией метана.

15.3.9.2. Мешающие влияния и их устранение

Определению объемной концентрации метана могут мешать низшие углеводороды (этан, бутан, пропан), пики которых не на всех колонках отделяются от пика метана. Однако содержание метана в воде, как правило, на два и более порядка выше, чем других низших углеводородов, поэтому мешающим влиянием последних можно пренебречь. При необходимости более точной идентификации и количественного определения метана при наличии мешающих веществ применяют набивные колонки с фазой Porapak Q (N) либо Силохром С-120.

15.3.10. Обработка результатов измерений

Объемную концентрацию метана в пробе анализируемой воды X , мм³/дм³, рассчитывают по формулам (15.5), (15.6) при использовании в качестве градуировочных образцов растворов метана (15.3.8.8.2) или по формулам (15.7), (15.8) при использовании в качестве градуировочных образцов растворов ацетона (15.3.8.8.3)

$$X = \frac{C_o \cdot h_x}{h_{gp}}, \quad (15.5)$$

$$X = \frac{C_o \cdot S_x}{S_{gp}}, \quad (15.6)$$

.

$$X = \frac{V_a \cdot h_x \cdot 1000}{h_a \cdot b \cdot V}, \quad (15.7)$$

$$X = \frac{V_a \cdot S_x \cdot 1000}{S_a \cdot b \cdot V}, \quad (15.8)$$

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

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

S_x – площадь хроматографического пика метана на хроматограмме анализируемой пробы, мм² (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ·с или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

$S_{гр}$ – площадь хроматографического пика метана на хроматограмме градуировочного образца, мм² (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ·с или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

1000 – коэффициент перевода кубических сантиметров в кубические дециметры, см³/дм³.

15.3.11. Оформление результатов измерений

15.3.11.1. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мм}^3/\text{дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{)}, \quad (15.9)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, мм³/дм³, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$); при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 15.3.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерений для данной концентрации метана (см. таблицу 15.6), мм³/дм³.

15.3.11.2. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

15.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

15.3.12.1. Общие положения

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

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки внутрилабораторной прецизионности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности).

15.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

15.3.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

15.3.12.2.1. См. 2.5.2.1, часть 1.

15.3.12.2.2. Если возможности провести ещё два измерения при превышении предела повторяемости нет, но есть возможность выполнить третье измерение, то выполняют его и для расчета результата берут два наиболее близких значения.

15.3.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

15.4. РД 52.24.506. Массовая концентрация ацетона в водах. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом

15.4.1. Область применения

15.4.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации ацетона в природных и очищенных сточных водах в диапазоне от 0,025 до 10,0 мг/дм³ газохроматографическим методом.

15.4.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

15.4.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

При соблюдении всех регламентируемых методикой условий выполнения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 15.8.

Таблица 15.8

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации ацетона X , мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
Выполнение измерений с концентрированием пробы				
От 0,025 до 0,050 включ.	$0,058 \cdot X$	$0,14 \cdot X$	$0,088 \cdot X$	$0,30 \cdot X$
Св. 0,050 до 0,250 включ.	0,005	0,009	$0,003 + 0,024 \cdot X$	$0,014 + 0,032 \cdot X$
Выполнение измерений без концентрирования пробы				
От 0,250 до 10,0 включ.	$0,01 + 0,012 \cdot X$	$0,01 + 0,039 \cdot X$	$0,01 + 0,032 \cdot X$	$0,01 + 0,085 \cdot X$

Предел обнаружения массовой концентрации ацетона 0,01 мг/дм³.

15.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

15.4.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

15.4.3.1.1. Хроматограф газовый серии Цвет 500, Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2 или другого типа с пламенно-ионизационным детектором и с дозатором равновесного пара.

15.4.3.1.2. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

15.4.3.1.3. Государственный стандартный образец состава раствора ацетона ГСО 8460-2003 (далее ГСО) с массовой концентрацией 1,00 мг/см³.

15.4.3.1.4. Секундомер по ТУ 25.1894.003-90 – 1 шт.

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

15.4.3.1.6. Шприцы медицинские со стеклянным поршнем по ТУ 61-1-378-83 с инъекционными иглами и мандренами или шприцы газовые любого типа вместимостью 0,5; 1; 2 см³ – 2 шт.

15.4.3.1.7. Колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 исполнения 2 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.

15.4.3.1.8. Пипетки градуированные 2-го класса точности по ГОСТ 29228-91 вместимостью: 1 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 3 шт.

15.4.3.1.9. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.

15.4.3.1.10. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.

15.4.3.1.11. Пробирки градуированные исполнения 2 с притертыми пробками и ценой деления 0,1 см³ по ГОСТ 1770-74 вместимостью 15 см³ – 5 шт.

15.4.3.1.12. Пробирки градуированные исполнения 1 (конические) вместимостью 10 см³ по ГОСТ 1770-74 – 2 шт.

15.4.3.1.13. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 400 см³ – 1 шт.

15.4.3.1.14. Воронка, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 1 шт.; 56 мм – 1 шт.

15.4.3.1.15. Колонка хроматографическая стеклянная с внутренним диаметром 2-3 мм и длиной 3 м, заполненная 10 % (15 %) FFAP на хромосорбе W-AW, фракция 0,200-0,250 мм или 15 % Карбовакса 20 М на хроматоне N-AW-DMCS фракция 0,200-0,250 мм или кварцевая капиллярная колонка с привитой фазой 5 % фенилметилполисилоксана (SE-54, HP-5, DB-5, ZB-5, BP-5 и др.) длиной 30 м, диаметром 0,53 мм, с толщиной плёнки неподвижной фазы 5,00 мкм.

15.4.3.1.16. Установка из стекла для отгонки ацетона, включающая круглодонную колбу вместимостью 250 см³, изгиб под углом 75° с двумя кернами (29/32 и 14/23), холодильник ХПТ длиной 250-400 мм и алонж АИ с муфтой 14/23 по ГОСТ 25336-82.

15.4.3.1.17. Выпарительная чашка №5 или №6 номинальной вместимостью 250 или 450 см³ по ГОСТ 9147-80 – 1 шт.

15.4.3.1.18. Колба коническая Кн, исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 см³ – 1 шт.

15.4.3.1.19. Склянки с навинчивающимися пробками и герметизирующими вкладышами для транспортировки проб воды вместимостью 500 см³.

15.4.3.1.20. Флаконы для парофазного анализа (флаконы аптечные с навинчивающимися пробками и резиновыми вкладышами по ТУ 64-2-109-82 номинальной вместимостью 10 см³ или другие) – 20 шт.

15.4.3.1.21. Склянки с притертыми пробками вместимостью: 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

15.4.3.1.22. Водяной термостат (термостатируемая баня) любого типа, обеспечивающий температуру (50±0,5) °С.

15.4.3.1.23. Компрессор для питания воздухом детектора газового хроматографа любого типа.

15.4.3.1.24. Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

15.4.3.1.25. Насос вакуумный любого типа.

15.4.3.1.26. Муфельная печь любого типа.

15.4.3.1.27. Электроплитка закрытого типа с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

15.4.3.1.28. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

15.4.3.1.29. Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 15.4.3.1.

15.4.3.2. Реактивы и материалы

15.4.3.2.1. Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

15.4.3.2.2. Натрий серноокислый по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

15.4.3.2.3. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

15.4.3.2.4. Азот нулевой марки «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный, ос.ч., по ГОСТ 9293-74.

15.4.3.2.5. Стеклоткань по ГОСТ 10146-74.

15.4.3.2.6. Пленка из фторопласта-4 КО по ГОСТ 24222-80 толщиной от 0,04 до 0,08 мм.

15.4.3.2.7. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 15.4.3.2.

15.4.4. Метод измерений

Выполнение измерений основано на газохроматографическом анализе равновесного пара с применением пламенно-ионизационного детектора.

При выполнении измерений в диапазоне массовых концентраций ацетона от 0,250 до 10,0 мг/дм³ используется прямой паровфазный анализ исходной пробы, при массовой концентрации ацетона в пробе менее 0,250 мг/дм³ требуется предварительное концентрирование пробы отгонкой ацетона из воды.

Качественную идентификацию ацетона осуществляют по временам удерживания при сравнении хроматограмм пробы и градуировочного образца.

Расчет количественного содержания ацетона проводят по соотношениям высот или площадей хроматографических пиков на хроматограммах градуировочного образца и пробы воды.

15.4.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

15.4.5.2. По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2-му и 4-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

15.4.5.3. См. 15.3.5.3.

15.4.5.4. См. 15.3.5.5.

15.4.5.5. См. 15.3.5.6.

15.4.6. Требования к квалификации операторов.

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим и средним специальным образованием, имеющие

опыт работы с газохроматографическим оборудованием и освоившие методику.

15.4.7. Условия выполнения измерений

15.4.7.1. При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(22 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при температуре $25 ^\circ\text{C}$;
- напряжение в сети $(220 \pm 10) \text{ В}$;
- частота переменного тока в сети питания $(50 \pm 1) \text{ Гц}$.

15.4.7.2. В воздухе помещения, где выполняют измерения, не должны содержаться пары ацетона. Не допускается в одной комнате проводить определение ацетона и другие работы, связанные с использованием ацетона в качестве растворителя.

15.4.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации ацетона производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Пробы отбирают в склянки вместимостью 500 см^3 с завинчивающимися пробками с вкладышами, обеспечивающими герметичность.

Анализ проб следует проводить не позднее 6 ч после отбора при хранении пробы при температуре выше $10 ^\circ\text{C}$ без консерванта, либо в течение 7 суток при консервировании пробы серной кислотой из расчёта $0,5 \text{ см}^3$ раствора кислоты (1:1) на 1 дм^3 пробы.

Пробы хранят при температуре не выше $10 ^\circ\text{C}$.

15.4.9. Подготовка к выполнению измерений

15.4.9.1. Приготовление растворов и реактивов

15.4.9.1.1. Вода, очищенная от ацетона

Дистиллированную воду кипятят в течение 30 мин в конической колбе вместимостью 1000 см^3 . Хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 дней.

15.4.9.1.2. Сульфат натрия безводный (сернокислый натрий)

Прокаливают сульфат натрия в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 4 ч. Хранят в склянке с притертой пробкой не более месяца, после чего повторно прокаливают.

15.4.9.1.3. Раствор серной кислоты, 1:1

К 100 см³ дистиллированной воды, помещенной в термостойкий химический стакан вместимостью 400 см³, при непрерывном перемешивании приливают 100 см³ концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствор переносят в склянку с притертой пробкой.

15.4.9.2. Подготовка флаконов

В качестве сосудов для парофазного анализа используют стеклянные флаконы с номинальной вместимостью 10 см³ (полная вместимость 12-14 см³) с навинчивающимися пластмассовыми крышками, уплотняющими силиконовыми (резиновыми) вкладышами и фторопластовыми прокладками.

Для отбора паровой фазы в крышке флакона должно быть отверстие диаметром не менее 1,5-2 мм для ввода иглы шприца. Герметизацию аптечных флаконов осуществляют с помощью резинового вкладыша, у которого срезают выступающую часть. Уплотнение осуществляют гладкой стороной вкладыша.

Резину от контакта с пробой защищают прокладкой, вырезанной из фторопластовой пленки. Фторопластовая прокладка заменяется после каждого определения.

Для каждой серии определений подбирают флаконы с вместимостью, отличающейся не более чем на $\pm 0,2$ см³. Для этого флакон полностью заполняют водой при комнатной температуре (если вода образует выпуклый мениск, излишек снимают стеклянной палочкой) и измеряют с помощью градуированной пробирки вместимостью 15 см³ объем воды, который равен полной вместимости флакона.

Засыпают 4 г сульфата натрия в сухой флакон через воронку с помощью градуированной пробирки вместимостью 10 см³ (см. 15.4.3.1.12) либо стаканчика вместимостью 5 см³ с отметкой, соответствующей по объему 4 г сульфата натрия (примерно 2,5 см³).

15.4.9.3. Подготовка устройства для ввода пробы в хроматограф

Отбор и ввод в хроматограф паровой фазы осуществляют с помощью дозатора равновесного пара при наличии его в комплекте хроматографа. При отсутствии такого устройства пробу равновесного

пара отбирают и вводят шприцем вместимостью 0,5; 1; 2 см³ (см. 15.4.3.1.6).

Подготовку дозатора равновесного пара осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации.

Шприцы непосредственно перед отбором паровой фазы подогревают, наполняя несколько раз дистиллированной водой с температурой от 50 °С до 55 °С. Внутренняя поверхность шприца должна быть влажной, однако присутствие в шприце капель воды недопустимо.

15.4.9.4. Приготовление градуировочных растворов

15.4.9.4.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией ацетона 1,00 мг/см³. Ампулу ГСО вскрывают и ее содержимое переносят в сухую чистую градуированную пробирку.

15.4.9.4.2. Для приготовления градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией ацетона 0,100 мг/см³ отбирают пипеткой с одной отметкой 5,00 см³ раствора ацетона с массовой концентрацией 1,00 мг/см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки очищенной от ацетона водой и перемешивают.

15.4.9.4.3. Для приготовления градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией ацетона 0,0100 мг/см³ отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией ацетона 0,100 мг/см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки очищенной от ацетона водой и перемешивают.

15.4.9.4.4. Для приготовления градуировочного раствора № 3 с массовой концентрацией ацетона 0,00100 мг/см³ градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,00 см³ градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией ацетона 0,100 мг/см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки очищенной от ацетона водой и перемешивают.

15.4.9.4.5. Градуировочный раствор № 1 хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике в течение недели, градуировочные растворы № 2 и № 3 используют в день приготовления.

15.4.9.4.6. При отсутствии ГСО градуировочные растворы допускается готовить из аттестованного раствора с массовой концентрацией ацетона 1,00 мг/см³. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении В.1.

15.4.9.5. Приготовление градуировочных образцов для парового анализа

В два флакона для парового анализа помещают по 4 г сульфата натрия, градуированной пипеткой вместимостью 10 см³ вносят по 7,0 см³ градуировочного раствора ацетона № 3 и герметизируют флаконы.

Градуировочные образцы ацетона готовят и анализируют в один день с рабочими пробами.

Если величины высот (площадей) хроматографических пиков в анализируемых пробах воды превышают более чем в 5 раз таковые в градуировочных образцах, приготовленных из градуировочного раствора № 3, то для приготовления градуировочного образца используют градуировочный раствор № 2 с массовой концентрацией 0,0100 мг/см³ или градуировочный раствор № 1 с массовой концентрацией 0,100 мг/см³.

15.4.9.6. Подготовка хроматографических колонок

15.4.9.6.1. Стекланную хроматографическую колонку, заполненную 10 % (15 %) FFAP на хромосорбе W-AW или 15 % Карбовакса 20 М на хроматоне N-AW-DMCS, закрывают тампоном стеклоткани и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Устанавливают расход газ-носителя от 40 до 50 см³/мин и выдерживают при температуре от 50 °С до 60 °С в течение 20 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2 °С/мин до 180 °С и выдерживают при этой температуре 8 часов. Во время кондиционирования рекомендуется ввести в колонку 3-4 пробы равновесного с дистиллированной водой пара. Для этого во флаконы для парового анализа наливают по 7 см³ дистиллированной воды, герметизируют их, помещают в термостат с температурой 50 °С, выдерживают 30 мин и производят отбор и ввод в колонку 2 см³ равновесного пара.

15.4.9.6.2. Если стеклянная колонка не заполнена, ее промывают ацетоном, сушат при температуре от 110 до 120 °С в сушильном шкафу и заполняют колонку 10 % (15 %) FFAP на хромосорбе W-AW или 15 % Карбовакса 20 М на хроматоне N-AW-DMCS. Для заполнения хроматографической колонки один её конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном стекловолокна и подсоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими пор-

циями и одновременно постукивая колонку палочкой с резиновым наконечником при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно без разрывов.

15.4.9.6.3. Кварцевые капиллярные колонки кондиционируют в соответствии с рекомендациями производителя в прилагаемом паспорте, не подсоединяя к детектору. Во время кондиционирования, как и в случае набивных колонок, рекомендуется ввести в колонку 3-4 пробы равновесного с дистиллированной водой пара объемом не более $0,5 \text{ см}^3$.

15.4.9.7. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации и устанавливают условия хроматографирования, исходя из следующих параметров:

- расход газа-носителя и водорода..... $30 \text{ см}^3/\text{мин}$;
- расход воздуха..... $300 \text{ см}^3/\text{мин}$;
- температура испарителя..... $130 \text{ }^\circ\text{C}$;
- температура детектора..... $170 \text{ }^\circ\text{C}$;
- температура колонки.....от $80 \text{ }^\circ\text{C}$ до $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

После выхода прибора на рабочий режим для насыщения стеклянной колонки с фазой FFAP или Карбовакс 20 М вводят в испаритель несколько раз по 2 см^3 равновесного пара градуировочного раствора ацетона № 2.

15.4.10. Выполнение измерений

15.4.10.1. Выполнение измерений без предварительного концентрирования (прямой паровфазный анализ)

Для предварительной оценки уровня массовой концентрации ацетона в пробе воды, а также для выполнения измерений массовой концентрации ацетона в диапазоне свыше $0,250 \text{ мг/дм}^3$ градуированной пипеткой вместимостью 10 см^3 отбирают $7,0 \text{ см}^3$ пробы природной воды, помещают её во флакон вместимостью 10 см^3 с 4 г сульфата натрия и герметично закрывают флакон.

Флаконы с анализируемыми пробами помещают в термостат с температурой $50 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживают 35-40 мин для установления равновесия. В течение этого времени флаконы несколько раз энергично встряхивают. Если выполняют анализ серии проб, флаконы помещают в термостат поочередно, чтобы время установления равновесия во всех флаконах было одинаковым (35-40 мин).

При отборе и вводе равновесного пара в набивную колонку с помощью предварительно подогретого шприца вводят иглу шприца во флакон, 3-4 раза заполняют шприц и выталкивают равновесный пар обратно во флакон, затем отбирают примерно $2,2 \text{ см}^3$ пара. Непосредственно перед вводом иглы в испаритель устанавливают поршень на деление $2,0 \text{ см}^3$, вводят пробу через испаритель в хроматографическую колонку и записывают хроматограмму. При работе с капиллярной колонкой объем вводимой пробы не должен превышать $0,5 \text{ см}^3$.

При использовании дозатора равновесного пара отбор и ввод аликвоты пара осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации.

Одновременно с анализом серии проб выполняют в таких же флаконах анализ градуировочных образцов (15.4.9.5).

15.4.10.2. Выполнение измерений с предварительным концентрированием ацетона дистилляцией

Если при выполнении прямого парового анализа массовая концентрация ацетона в пробе окажется ниже $0,250 \text{ мг/дм}^3$, требуется предварительное концентрирование. Для этого в круглодонную колбу установки для отгонки с помощью цилиндра вместимостью 250 см^3 помещают 200 см^3 анализируемой воды и отгоняют 15 см^3 дистиллята в градуированную пробирку с притертой пробкой.

Пробирку с концентратом ацетона закрывают, пробу осторожно перемешивают, отбирают градуированной пипеткой вместимостью 10 см^3 дважды по $7,0 \text{ см}^3$ концентрата, переносят во флаконы для парового анализа, куда заранее помещают по 4 г сульфата натрия, и герметизируют флаконы.

Паровый анализ концентрата проводят согласно 15.4.10.1.

В приложении А на рисунке А.2 приведена в качестве иллюстрации хроматограмма равновесного пара пробы природной воды.

15.4.10.3. Анализ холостой пробы

Определение массовой концентрации ацетона в холостой пробе проводят с целью проверки чистоты реактивов и материалов, используемых в анализе, а также помещения, где выполняется анализ. Для этого 200 см^3 очищенной от ацетона воды помещают в круглодонную колбу установки для отгонки, соединяют элементы установки и выполняют отгонку концентрата и его паровый анализ. Хроматограмма не должна содержать пиков, совпадающих по времени выхода

с пиком ацетона. В противном случае следует найти и устранить причину загрязнения.

15.4.10.4. Мешающие влияния

Мешающих влияний на результаты выполнения измерений массовой концентрации ацетона в водах с предварительным концентрированием при соблюдении условий концентрирования и измерения, регламентированных методикой, не обнаружено. Наиболее близкие к ацетону по времени удерживания легколетучие алифатические углеводороды в этих условиях практически полностью теряются.

При выполнении измерений массовой концентрации ацетона в пробах сильно загрязненных вод рекомендуется применять капиллярную колонку.

15.4.11. Вычисление результатов измерений

15.4.11.1. При выполнении измерений прямым паровым анализом массовую концентрацию ацетона X , мг/дм³, рассчитывают по формулам

$$X = \frac{X_{\text{гр}} \cdot h_x \cdot 1000}{h_{\text{гр}}} \quad (15.10)$$

или

$$X = \frac{X_{\text{гр}} \cdot S_x \cdot 1000}{S_{\text{гр}}}, \quad (15.11)$$

где $X_{\text{гр}}$ – концентрация ацетона в градуировочном образце, мг/см³;

h_x – высота хроматографического пика ацетона на хроматограмме анализируемой пробы, мм;

S_x – площадь хроматографического пика ацетона на хроматограмме анализируемой пробы, мм²;

$h_{\text{гр}}$ – высота хроматографического пика ацетона на хроматограмме градуировочного образца, мм;

$S_{\text{гр}}$ – площадь хроматографического пика ацетона на хроматограмме градуировочного образца, мм².

15.4.11.2. При выполнении измерений с предварительным концентрированием массовую концентрацию ацетона X , мг/дм³, рассчитывают по формулам

$$X = \frac{X_{\text{гр}} \cdot h_x \cdot 15 \cdot 1,2 \cdot 1000}{h_{\text{гр}} \cdot 200} \quad (15.12)$$

или

$$X = \frac{X_{\text{гр}} \cdot S_x \cdot 15 \cdot 1,2 \cdot 1000}{S_{\text{гр}} \cdot 200}, \quad (15.13)$$

где 15 – объем отгона, см³;

200 – объем пробы воды, взятый для отгонки, см³;

1,2 – коэффициент, учитывающий степень отгонки ацетона.

15.4.11.3. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{)}, \quad (15.14)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации ацетона, мг/дм³ (см. таблицу 15.8).

15.4.11.4. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

15.4.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

15.4.12.1. Общие положения

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

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

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости, погрешности).

15.4.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

15.4.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5, часть 1.

15.4.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

15.5. РД 52.24.482. Массовая концентрация летучих хлорзамещенных углеводородов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара

15.5.1. Область применения

15.5.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации ЛХУ (хлорвинил, хлорэтан, ди-, три-, тетрахлорметаны, 1,2-дихлорэтан, три-, тетрахлорэтилены, хлорбензол, 2-хлортолуол) газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара (далее – АРП) в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод в диапазонах, приведенных в таблице 15.9.

Таблица 15.9

Диапазоны измерений массовой концентрации ЛХУ при использовании пламенно-ионизационного детектора (ПИД) и электрозахватного детектора (ЭЗД)

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

15.5.1.2. Допускается выполнение измерений в пробах воды с массовой концентрацией ЛХУ, превышающей верхний предел указанных в 15.5.1.1 диапазонов концентраций, при уменьшении объема вводимой в испаритель хроматографа аликвоты равновесного пара согласно 15.5.9.2, 15.5.9.4.

15.5.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением питьевых, природных и очищенных сточных вод.

15.5.2. Требования к показателям точности измерений

Таблица 15.10

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

Наименование ЛХУ	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
Хлорвинил	От 10 до 60 включ.	$0,5+0,029 \cdot X$	$0,073 \cdot X$	$0,076 \cdot X$	$0,16 \cdot X$
Хлорэтан	От 5,0 до 10 включ.	$0,073 \cdot X$	$0,067 \cdot X$	$0,091 \cdot X$	$0,14 \cdot X$
	Св. 10 до 30 включ.	$0,051 \cdot X$	$0,067 \cdot X$	$0,091 \cdot X$	$0,14 \cdot X$
Дихлорметан	От 20 до 200 включ.	$0,2+0,012 \cdot X$	$1+0,006 \cdot X$	$0,3+0,041 \cdot X$	$2+0,040 \cdot X$
Трихлорметан	От 15 до 70 включ.	$0,4+0,008 \cdot X$	$0,050 \cdot X$	$0,4+0,042 \cdot X$	$-0,4+0,12 \cdot X$
	Св. 70 до 200 включ.	$0,4+0,008 \cdot X$	$0,050 \cdot X$	$0,4+0,042 \cdot X$	$5+0,026 \cdot X$
1,2-Дихлорэтан	От 20 до 100 включ.	$0,3+0,009 \cdot X$	$0,8+0,025 \cdot X$	$0,6+0,039 \cdot X$	$2+0,066 \cdot X$
	Св. 100 до 200 включ.	$0,3+0,009 \cdot X$	$0,035 \cdot X$	$0,6+0,039 \cdot X$	$0,084 \cdot X$
Тетрахлорметан	От 14 до 60 включ.	$0,8+0,011 \cdot X$	$0,2+0,064 \cdot X$	$0,21 \cdot X$	$0,30 \cdot X$
	От 60 до 110 включ.	$0,8+0,011 \cdot X$	$0,2+0,064 \cdot X$	$0,13 \cdot X$	$0,22 \cdot X$
	Св. 110 до 200 включ.	$0,8+0,011 \cdot X$	$0,067 \cdot X$	$0,13 \cdot X$	$0,22 \cdot X$
Трихлорэтилен	От 10 до 110 включ.	$0,8+0,020 \cdot X$	$0,1+0,052 \cdot X$	$3+0,030 \cdot X$	$5+0,048 \cdot X$
	Св. 110 до 200 включ.	$0,8+0,020 \cdot X$	$0,053 \cdot X$	$3+0,030 \cdot X$	$5+0,048 \cdot X$
Тетрахлорэтилен	От 10 до 200 включ.	$0,8+0,018 \cdot X$	$0,8+0,019 \cdot X$	$0,9+0,040 \cdot X$	$2+0,054 \cdot X$
Хлорбензол	От 6,0 до 60 включ.	$0,2+0,029 \cdot X$	$0,7+0,036 \cdot X$	$0,7+0,038 \cdot X$	$2,6+0,041 \cdot X$
	Св. 60 до 100 включ.	$0,2+0,029 \cdot X$	$0,053 \cdot X$	$0,7+0,038 \cdot X$	$2,6+0,041 \cdot X$
2-Хлортолуол	От 5,0 до 100 включ.	$0,1+0,028 \cdot X$	$0,5+0,032 \cdot X$	$0,3+0,047 \cdot X$	$1,2+0,078 \cdot X$

15.5.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 15.10, 15.11 и 15.12.

При выполнении измерений массовой концентрации ЛХУ, превышающей верхний предел указанных в 15.9 концентраций, при уменьшении вводимой в хроматограф аликвоты равновесного пара погрешности измерений не превышают значений, рассчитанных по зависимостям, приведенным в таблицах 15.10, 15.11 и 15.12.

Таблица 15.11

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

Наименование ЛХУ	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
Дихлорметан	От 3,0 до 30 включ.	$0,045 \cdot X$	$0,6+0,019 \cdot X$	$0,23 \cdot X$	$0,9+0,22 \cdot X$
	Св. 30 до 50 включ.	$0,045 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,091 \cdot X$	$0,9+0,22 \cdot X$
Трихлорметан	От 3,0 до 50 включ.	$0,057 \cdot X$	$0,12 \cdot X$	$0,5+0,075 \cdot X$	$0,24 \cdot X$
1,2-Дихлорэтан	От 1,5 до 15 включ.	$0,056 \cdot X$	$0,1+0,064 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,26 \cdot X$
	Св. 15 до 30 включ.	$0,05+0,056 \cdot X$	$0,12 \cdot X$	$0,19 \cdot X$	$0,37 \cdot X$
Тетрахлорметан	От 10 до 150 включ.	$0,083 \cdot X$	$1+0,078 \cdot X$	$0,6+0,053 \cdot X$	$2+0,14 \cdot X$
Трихлорэтилен	От 2,0 до 12 включ.	$0,058 \cdot X$	$0,14 \cdot X$	$0,092 \cdot X$	$0,30 \cdot X$
	Св. 12 до 60 включ.	$0,058 \cdot X$	$0,14 \cdot X$	$0,13 \cdot X$	$0,26 \cdot X$
Тетрахлорэтилен	От 2,0 до 60 включ.	$0,3+0,047 \cdot X$	$0,16 \cdot X$	$0,14 \cdot X$	$0,26 \cdot X$
Хлорбензол	От 0,3 до 2,0 включ.	$0,083 \cdot X$	$0,02+0,11 \cdot X$	$0,16 \cdot X$	$0,56 \cdot X$
	Св. 2,0 до 20 включ.	$0,083 \cdot X$	$0,02+0,11 \cdot X$	$0,19 \cdot X$	$0,35 \cdot X$
2-Хлортолуол	От 0,3 до 4,0 включ.	$0,01+0,079 \cdot X$	$0,01+0,12 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,36 \cdot X$
	Св. 4,0 до 20 включ.	$0,01+0,079 \cdot X$	$0,01+0,12 \cdot X$	$0,23 \cdot X$	$0,40 \cdot X$

В таблице 15.13 приведены пределы обнаружения ЛХУ в водах газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара.

15.5.2.2. См. 15.3.2.2.

Таблица 15.12

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

Наименование ЛХУ	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторности) σ_p , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
Дихлорметан	От 9,0 до 25 включ. Св. 25 до 100 включ.	-0,1+0,064·X -0,1+0,064·X	0,2+0,059·X 0,2+0,059·X	0,30·X 0,12·X	0,44·X 0,18·X
Трихлорметан	От 0,5 до 6,0 включ. Св. 6,0 до 15 включ.	0,06+0,098·X 0,11·X	0,11+0,058·X 0,11+0,058·X	0,14+0,057·X 0,14+0,057·X	0,31+0,12·X 0,31+0,12·X
1,2-Дихлорэтан	От 9,0 до 23 включ. Св. 23 до 100 включ.	0,053·X 0,053·X	0,4+0,048·X 0,4+0,048·X	0,36·X 0,13·X	0,50·X 0,19·X
Тетрахлорметан	От 0,15 до 10 включ.	0,16·X	0,01+0,11·X	0,01+0,077·X	0,02+0,23·X
Трихлорэтилен	От 0,30 до 10 включ.	0,01+0,094·X	0,02+0,094·X	0,12·X	0,03+0,22·X
Тетрахлорэтилен	От 0,20 до 10 включ.	0,13·X	0,01+0,12·X	-0,02+0,20·X	0,38·X

Таблица 15.13

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

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

15.5.3. Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

15.5.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

15.5.3.1.1. Хроматограф газовый Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2, Кристаллюкс-4000М, Цвет 800, Цвет 500 или другие с пламенно-ионизационным и/или электрозахватным детекторами.

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

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

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

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

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

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

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

15.5.3.1.9. Секундомер по ТУ 25.1894.003-90.

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

15.5.3.1.11. Микрошприцы МШ-1М по ТУ 2-833-105-90 вместимостью 1 мм³ – 2 шт.

15.5.3.1.12. Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 вместимостью 10 мм³ – 2 шт.

15.5.3.1.13. Микрошприцы компании «Hamilton» вместимостью: 25 мм³ – 1 шт.; 50 мм³ – 1 шт.; 100 мм³ – 1 шт.; 250 мм³ – 1 шт.

15.5.3.1.14. Шприцы медицинские со стеклянным поршнем по ТУ 64-1-378-90 вместимостью: 1 см³ – 2 шт.; 2 см³ – 2 шт. или шприцы

газовые любого типа, например, компании «Hamilton» вместимостью: 0,5 см³ – 2 шт.; 1 см³ – 2 шт.; 2 см³ – 2 шт.

15.5.3.1.15. Пипетка градуированная 1-го класса точности, исполнения 1 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 0,5 см³ – 1 шт.

15.5.3.1.16. Пипетки градуированные 2-го класса точности, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 3 шт.; 5 см³ – 3 шт.; 10 см³ – 2 шт.

15.5.3.1.17. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см³ – 2 шт.

15.5.3.1.18. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.

15.5.3.1.19. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 см³ – 2 шт.

15.5.3.1.20. Пробирки градуированные исполнения 2 с притертыми пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 15 см³ – 6 шт.

15.5.3.1.21. Пробирки градуированные исполнения 1 (конические) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 2 шт.

15.5.3.1.22. Колба коническая Кн исполнения 1, ТС по ГОСТ 25336-82 с притертой стеклянной пробкой вместимостью: 1 дм³ – 1 шт.; 2 дм³ – 1 шт.

15.5.3.1.23. Воронка лабораторная, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 1 шт.

15.5.3.1.24. Выпарительная чашка № 5 или № 6 по ГОСТ 9147-80 номинальной вместимостью 250 или 450 см³.

15.5.3.1.25. Чашка кристаллизационная цилиндрическая ЧКЦ (кристаллизатор) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 2500 см³ – 1 шт.

15.5.3.1.26. Колонка хроматографическая стеклянная с внутренним диаметром 2-3 мм и длиной 3 м, входящая в комплект хроматографа.

15.5.3.1.27. Кварцевая капиллярная колонка с привитой фазой 5% фенилметилполисилоксана (SE-54, HP-5, DB-5, ZB-5 и др.) длиной 30 м, диаметром 0,53 мм, с толщиной плёнки неподвижной фазы от 3,0 до 5,0 мкм; кварцевая капиллярная колонка с фазой FFAP (DB-FFAP, HP-FFAP, BP21) или Carbowax 20 M (DB-WAX, ZB-WAX) длиной 30 м, диаметром 0,32 мм, с толщиной пленки неподвижной фазы от 0,25 до 0,50 мкм.

15.5.3.1.28. Блок-дозатор равновесного пара (ДРП) к хроматографу.

15.5.3.1.29. Флаконы для АРП (флаконы аптечные с навинчивающимися пробками) по ТУ 64-2-109-82 номинальной вместимо-

стью 10 см³ и 30 см³ или флаконы импортные номинальной вместимостью 20 см³, например, фирмы Agilent Technologies, кат. номер 5182-0837, крышки алюминиевые обжимные кат. номер 9301-0718, прокладки (септы) кат. номер 9301-0976, обжимное устройство кат. номер 5040-4669, разжимное устройство кат. номер 5040-4671.

15.5.3.1.30. Резиновые вкладыши для пенициллиновых флаконов.

15.5.3.1.31. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

15.5.3.1.32. Установки для отгонки ЛХУ, включающие круглодонные колбы типа К-1 вместимостью 500 см³ с взаимозаменяемым конусом 29/32, изгибы И/75°2К с взаимозаменяемыми конусами кернов 29/32 и 14/23, ТС, холодильники спиральные ХСН-10 (с 10 витками спирали) длиной 200 мм и алонжи АИ с конусами керна и муфты 14/23 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

15.5.3.1.33. Склянки с навинчивающимися крышками с полипропиленовыми вкладышами для отбора и транспортировки проб воды вместимостью 1000 см³.

15.5.3.1.34. Посуда стеклянная для хранения растворов вместимостью 25 см³, 50 см³, 100 см³.

15.5.3.1.35. Трубка стеклянная по ГОСТ 27460-87 с наружным диаметром 6 или 7 мм.

15.5.3.1.36. Термостатируемая баня (водяной термостат) любого типа, обеспечивающий температуру $(50 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

15.5.3.1.37. Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

15.5.3.1.38. Компрессор для питания воздухом детектора газового хроматографа любого типа.

15.5.3.1.39. Насос вакуумный любого типа.

15.5.3.1.40. Батометр любого типа вместимостью не менее 2 дм³ или ведро эмалированное вместимостью не менее 10 дм³.

15.5.3.1.41. Шкаф сушильный с рабочим диапазоном температур от 50 °С до 250 °С.

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

15.5.3.1.43. Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.

15.5.3.1.44. Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 15.5.3.1.

15.5.3.2. Реактивы и материалы

15.5.3.2.1. Хлорэтан, раствор в метаноле 1000 ± 5 мкг/см³, кат. номер 4-0015, фирма SUPELCO.

15.5.3.2.2. Винилхлорид (хлорвинил), раствор в метаноле 2000 ± 10 мкг/см³, кат. номер 500976, фирма SUPELCO.

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

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

15.5.3.2.5. 1,2-Дихлорэтан по ТУ 2631-007-45579693, х.ч. (при отсутствии ГСО).

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

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

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

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

15.5.3.2.10. 2-Хлортолуол импортный, кат. номер 111910, с массовой долей основного вещества не менее 99 %, фирма ALDRICH.

15.5.3.2.11. FFAP (сополимер полиэтиленгликоля с 2-нитротерефталевой кислотой) 10 % (15 %) на хромосорбе W-AW, фракция 0,200 – 0,250 мм или 15 % Carbowax 20 М на хроматоне N-AW-DMCS фракция 0,200 – 0,250 мм.

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

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

15.5.3.2.14. Натрий сернокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

15.5.3.2.15. Кальций хлористый обезвоженный (гранулы) по ТУ 6-09-4711-81, ч.

15.5.3.2.16. Азот нулевой марки «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный особой чистоты 1-й сорт по ГОСТ 9293-74.

15.5.3.2.17. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

15.5.3.2.18. Вода природная питьевая бутилированная.

15.5.3.2.19. Пленка из фторопласта-4 КО по ГОСТ 24222-80 толщиной от 0,01 до 0,02 мм и от 0,04 до 0,08 мм.

15.5.3.2.20. Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

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

15.5.3.2.22. Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром от 5 до 6 мм.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 15.5.3.2.

15.5.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации ЛХУ газохроматографическим методом основано на АРП над пробой воды, нагретой в герметично закрытом флаконе до температуры $(50 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

В зависимости от диапазона измеряемых концентраций и используемого в лаборатории оборудования в методике измерений предусмотрено три варианта:

- вариант 1 – прямой АРП с применением ПИД без концентрирования пробы;

- вариант 2 – АРП пробы, предварительно сконцентрированной путем отгонки, с применением ПИД;

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

Качественную идентификацию ЛХУ осуществляют по временам удерживания при сравнении хроматограмм пробы и градуировочного образца. Для идентификации ЛХУ в пробах особо сложного состава используют две колонки с фазами разной полярности, например, SE-54 и DB-FFAP.

Расчет количественного содержания ЛХУ проводят по соотношениям высот или площадей хроматографических пиков на хроматограммах градуировочного образца и пробы воды.

15.5.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

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

15.5.5.3. См. 15.3.5.3.

15.5.5.4. См. 15.3.5.5.

15.5.5.5. См. 15.3.5.6.

15.5.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием, либо средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее трех лет, владеющие газохроматографическим методом и освоившие методику измерений.

15.5.7. Требования к условиям измерений

15.5.7.1. См. 15.3.7.

15.5.7.2. В помещении лаборатории, где проводят отгонку ЛХУ, не допускают одновременной работы с летучими органическими веществами и приготовления градуировочных растворов.

15.5.8. Подготовка к выполнению измерений

15.5.8.1. Отбор и хранение проб

15.5.8.1.1. Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации ЛХУ производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ Р 51592, ГОСТ Р 51593. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

При отборе проб воды для определения ЛХУ в связи с возможными потерями за счет улетучивания промежутков времени между отбором пробы из водного объекта и перенесением пробы во флаконы или в специальные емкости должен быть минимальным. Рекомендуется аликвоты пробы для определения ЛХУ отбирать сразу же после отбора аликвот для определения кислорода. При отборе регистрируют исходную температуру пробы воды.

15.5.8.1.2. Для определения ЛХУ по вариантам 1, 3 пробы отбирают в заранее подготовленные флаконы согласно 15.5.8.3. С помощью мерного цилиндра вместимостью 50 см³ в четыре флакона полной вместимостью (43±1) см³ наливают по (35±1) см³ (соответственно вместимости флаконов) пробы воды. После приливания воды каждый флакон немедленно герметично закрывают и перемешивают его содержимое. При использовании импортных флаконов полной вместимостью 21 см³, пред-

назначенных для ручного ввода проб, объем воды составляет 15 см^3 и отбирают его цилиндром вместимостью 25 см^3 . Если флаконы предназначены для использования в составе ДРП, объем отбираемой воды определяется руководством по его эксплуатации.

Транспортируют и хранят флаконы в горизонтальном положении. Срок хранения при температуре от 4°C до 6°C составляет 7 сут, при комнатной температуре – не более суток.

15.5.8.1.3. При определении ЛХУ по варианту 2 пробу отбирают в склянки вместимостью 1000 см^3 с навинчивающимися крышками с полипропиленовыми вкладышами, обернутыми фторопластовой пленкой толщиной 0,01-0,02 мм. Пробу воды, отобранную батометром, помещают в склянки через тефлоновую или силиконовую трубку, надетую на выпускной отросток батометра и опущенную до дна склянки. После заполнения склянки трубку поднимают, не прекращая ток воды, так, чтобы склянка была заполнена доверху. Склянку герметично закрывают и хранят при температуре от 0°C до 10°C не более суток. При отсутствии батометра допустимо отбирать аликвоту пробы для измерений по варианту 2 непосредственно из водного объекта, если такая возможность имеется (мостки, лодка и др.). Для этого транспортную склянку опускают на 20 см^3 ниже уровня воды, слегка наклонив против течения, и заполняют её до верха, не оставляя воздушного пространства.

15.5.8.1.4. При отсутствии батометра возможен отбор проб эмалированным ведром. При этом аликвоты пробы для измерений по любому варианту следует отбирать посредством сифона – трубки из силиконовой резины со вставленным в неё отрезком стеклянной трубки длиной около 20 см. Трубку из силиконовой резины опускают в ведро примерно на $2/3$ высоты. Конец стеклянного отрезка сифона, через который отбирают воду, должен быть ниже дна ведра на 15-20 см. Первые порции воды (от 150 до 200 см^3) перед отбором пробы отбрасывают.

15.5.8.2. Приготовление растворов и реактивов

15.5.8.2.1. Вода, не содержащая ЛХУ

Дистиллированную воду кипятят в течение 30 мин в конической колбе вместимостью 1000 см^3 , охлаждают в кристаллизаторе с водой, имеющей температуру не выше 10°C . После охлаждения воды до комнатной температуры колбу закрывают притертой стеклянной пробкой. Хранят не более 3 дней. Воду используют для приготовления водных растворов изопропилового спирта, ацетона и градуировочных образцов по варианту 1. Для измерений по вариантам 2 и 3

используют природную питьевую бутилированную воду, не содержащую ЛХУ, с минерализацией не более 0,5 г/дм³.

15.5.8.2.2. Водный раствор изопропилового спирта (1:1)

Смешивают равные объемы изопропилового спирта и воды, не содержащей ЛХУ (см. 15.5.8.2.1).

15.5.8.2.3. Водный раствор ацетона (1:1)

Смешивают равные объемы ацетона и воды, не содержащей ЛХУ (см. 15.5.8.2.1.).

15.5.8.2.4. Сульфат натрия, безводный

Высушивают сульфат натрия в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение 4 ч. Хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 недель, после чего повторно высушивают.

15.5.8.3. Подготовка флаконов для АРП

15.5.8.3.1. В качестве флаконов для АРП с ручным вводом проб используют стеклянные (аптечные) флаконы номинальной вместимостью 30 см³ (полной вместимостью (43±1) см³) для измерений по вариантам 1, 3 и номинальной вместимостью 10 см³ (полной вместимостью (13±1) см³) для измерений по варианту 2 (см. 15.5.3.1.29). Флаконы должны быть снабжены навинчивающимися пластмассовыми крышками.

Для отбора аликвоты равновесного пара в крышке флакона просверливают отверстие диаметром 1,5-2,0 мм для ввода иглы шприца. Герметизацию аптечных флаконов осуществляют с помощью резинового вкладыша от пенициллиновых флаконов, у которого срезают выступающую часть. Уплотнение осуществляют гладкой стороной вкладыша.

Резину от контакта с пробой защищают прокладкой, вырезанной из фторопластовой пленки толщиной 0,04-0,08 мм. Фторопластовая прокладка заменяется после каждого определения.

Флаконы подбираются таким образом, чтобы их вместимость отличалась не более, чем на ± 0,5 см³. Для этого флакон полностью заполняют водой при комнатной температуре (если вода образует выпуклый мениск, излишек снимают стеклянной палочкой), полностью переносят воду из флакона в мерный цилиндр вместимостью 50 см³ и измеряют ее объем, равный полной вместимости флакона.

15.5.8.3.2. При использовании ДРП объем воды во флаконе рассчитывают в соответствии с руководством по его эксплуатации.

15.5.8.3.3. При отсутствии флаконов с полной вместимостью (43±1) см³ и отсутствии ДРП допускается использовать для ручного от-

бора равновесного пара импортные флаконы номинальной вместимостью 20 см³ (полной вместимостью 21 см³).

15.5.8.3.4. Флаконы тщательно промывают горячей водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при температуре 120 °С не менее 2 ч.

15.5.8.3.5. Перед использованием в высушенные флаконы помещают сульфат натрия через воронку с помощью градуированной пробирки вместимостью 10 см³. Во флаконы полной вместимостью (43±1) см³ вносят 11 г сульфата натрия, что соответствует объему 7,2 см³; во флаконы полной вместимостью 21 см³ – 4 г (2,2 см³), во флаконы полной вместимостью (13±1) см³ – 2 г (1,2 см³). При использовании ДРП масса добавляемого сульфата натрия 3 г (1,8 см³).

15.5.8.4. Подготовка хроматографических колонок

15.5.8.4.1. Кварцевые капиллярные колонки кондиционируют в соответствии с рекомендациями производителя в прилагаемом паспорте, не подсоединяя к детектору. Во время кондиционирования необходимо ввести 3-4 раза в колонку 0,1 см³ (при использовании ЭЗД) или 0,5 см³ (при использовании ПИД) равновесного с дистиллированной водой пара.

15.5.8.4.2. Стеклообразную хроматографическую колонку, заполненную 10 % (15 %) FFAP на хромосорбе W-AW или 15 % Carbowax 20 M на хроматоне N-AW-DMCS (далее – набивная колонка), закрывают тампоном из стеклоткани и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Устанавливают расход газа-носителя от 40 до 50 см³/мин и выдерживают при температуре от 50 °С до 60 °С в течение 20 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2 град/мин до 180 °С и выдерживают при этой температуре 8 часов. Во время кондиционирования необходимо ввести в колонку три раза по 2 см³ равновесного с дистиллированной водой пара. Для этого во флаконы для АРП наливают дистиллированную воду, (объем паровой фазы во флаконе не менее 5 см³), герметизируют их, помещают в термостат с температурой (50±1) °С, выдерживают 15 мин, производят отбор пара и ввод в колонку.

15.5.8.4.3. Если стеклянная колонка не заполнена, ее промывают ацетоном, сушат при температуре от 110 °С до 120 °С в сушильном шкафу и заполняют колонку 10 % (15 %) FFAP на хромосорбе W-AW или 15 % Carbowax M на хроматоне N-AW-DMCS. Для заполнения хроматографической колонки один её конец, который в дальнейшем

будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном стекловолокна и подсоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым наконечником при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно без разрывов.

15.5.8.5. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования колонки её подсоединяют к детектору, устанавливают требуемый расход газ-носителя (азота) через колонку и проверяют герметичность соединений. Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. При использовании набивной колонки после выхода прибора на рабочий режим вводят в хроматограф несколько раз 2 см^3 равновесного пара градуировочного образца № 2 (согласно 15.5.8.8.1.1).

Условия хроматографирования, обеспечивающие наилучшее разделение пиков, следует устанавливать свои для каждого конкретного хроматографа и колонки, исходя из приведённых ниже рекомендаций.

Для набивной колонки с ПИД:

- температура испарителя.....от 150°C до 160°C ;
- температура колонки.....от 80°C до 100°C ;
- температура детектора..... 180°C ;
- расход азота через колонку.....от 28 до $30 \text{ см}^3/\text{мин}$;
- расход водорода.....от 28 до $30 \text{ см}^3/\text{мин}$;
- расход воздуха.....от 280 до $300 \text{ см}^3/\text{мин}$;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца)..... 240 мм/ч ;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

Для капиллярной колонки с ПИД:

- температура испарителя..... 150°C ;
- температура детектора..... 180°C ;
- расход газа-носителя через колонку..... $3 \text{ см}^3/\text{мин}$;
- расход водорода.....от 28 до $30 \text{ см}^3/\text{мин}$;
- расход воздуха.....от 280 до $300 \text{ см}^3/\text{мин}$;
- деление потока.....от 1:1 до 1:3;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца) 240 мм/ч ;

– режим программирования температуры термостата колонки: изотерма при 50 °С в течение 3 мин, затем повышение температуры со скоростью 6 °С/мин; изотерма при 140 °С в течение 4 мин;

– рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

Для капиллярной колонки с ЭЗД:

– температура испарителя.....150 °С;

– температура детектора.....280 °С;

– расход газа-носителя через колонку (водород или азот).....1,5 см³/мин;

– деление потока.....от 1:5 до 1:20;

– режим программирования температуры термостата колонки: изотерма при 40 °С в течение 4 мин, затем повышение температуры со скоростью 60 °С/мин; изотерма при 100 °С в течение 5 мин;

– рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций;

– расход азота на поддув детектора – в соответствии с рекомендациями изготовителя хроматографа.

15.5.8.6. Подготовка устройства для ввода пробы в хроматограф

Отбор и ввод в хроматограф равновесного пара осуществляют с помощью ДРП при наличии его в комплекте хроматографа. Подготовку ДРП осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации. При отсутствии ДРП аликвоту равновесного пара отбирают и вводят в хроматограф вручную шприцем.

Шприц непосредственно перед отбором равновесного пара подогревают, наполняя его несколько раз водой, не содержащей ЛХУ, с температурой (50±1) °С. Внутренняя поверхность шприца должна быть влажной, однако присутствие в шприце капель воды недопустимо.

15.5.8.7. Приготовление градуировочных растворов

15.5.8.7.1. Приготовление градуировочных растворов по варианту 1

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

В качестве градуировочных растворов хлорвинила и хлорэтана используют их растворы в метаноле (15.5.3.2.1, 15.5.3.2.2), содержа-

щие в $1,0 \text{ мм}^3$ ($2,00 \pm 0,01$) мкг хлорвинила и ($1,000 \pm 0,005$) мкг хлорэтана.

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

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

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

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

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

15.5.8.7.1.6. Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных растворах для измерений по варианту 1 приведены в таблице 15.14.

15.5.8.7.2. Приготовление градуировочных растворов по варианту 2

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

Таблица 15.14

Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных растворах (вариант 1)

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

15.5.8.7.2.2. Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см³ аттестованной смеси АС2-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см³, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 2 дней.

15.5.8.7.2.3. Для приготовления градуировочного раствора № 2 отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см³ аттестованной смеси АС3-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см³, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают смесь, переворачивая колбу вверх-вниз. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 2 дней.

15.5.8.7.2.4. Для приготовления градуировочного раствора № 3 градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ отбирают 2,5 см³ аттестованной смеси АС3-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см³, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

15.5.8.7.2.5. Для приготовления градуировочного раствора № 4 градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,0 см³ аттестованной смеси АС3-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см³, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

15.5.8.7.2.6. Для приготовления градуировочного раствора № 5 градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 0,6 см³ атте-

стованной смеси АС3-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см³, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

15.5.8.7.2.7. Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных растворах для измерений по варианту 2 приведены в таблице 15.15.

Таблица 15.15

Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных растворах (вариант 2)

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

15.5.8.7.3. Приготовление градуировочных растворов по варианту 3

15.5.8.7.3.1. Градуировочные растворы для измерений по варианту 3 готовят из аттестованной смеси АС4-ЛХУ, приготовление которой описано в приложении В.2.

15.5.8.7.3.2. Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см³ аттестованной смеси АС4-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см³, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

15.5.8.7.3.3. Для приготовления градуировочного раствора № 2 градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ отбирают 2,5 см³ аттестованной смеси АС4-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см³, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

15.5.8.7.3.4. Для приготовления градуировочного раствора № 3 градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,0 см³ аттестованной смеси АС4-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимо-

стью 10 см³, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

15.5.8.7.3.5. Для приготовления градуировочного раствора № 4 градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 0,5 см³ аттестованной смеси АС4-ЛХУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см³, доводят водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

15.5.8.7.3.6. Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных растворах для измерений по варианту 3 приведены в таблице 15.16.

Таблица 15.16

Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных растворах (вариант 3)

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

15.5.8.8. Приготовление градуировочных образцов

15.5.8.8.1. Приготовление градуировочных образцов для измерений по вариантам 1 и 3

15.5.8.8.1.1. Во флаконы полной вместимостью (43±1) см³, содержащие по 11 г сульфата натрия, наливают (35±1) см³ воды, не содержащей ЛХУ, быстрым движением поршня микрошприца, опуская кончик иглы в воду, вводят по 5 мм³ градуировочных растворов (см. 15.5.8.7.1, 15.5.8.7.3) и герметизируют флакон. Каждый образец готовят дважды. Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных образцах для измерений по варианту 1 и варианту 3 представлены в таблицах 15.17 и 15.18.

При необходимости одновременного определения ЛХУ с хлорвинилом и хлорэтаном, их вводят в градуировочные образцы № 2, № 3 и № 4 для измерений по варианту 1 в объеме 1,0; 0,6; 0,2 мм³, соответственно, перед герметизацией флакона. Допускается приготовление отдельных образцов, содержащих только хлорвинил и хлорэтан.

Таблица 15.17

Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных образцах для измерений по варианту 1 (при объеме воды 35 см³)

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

Таблица 15.18

Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных образцах для измерений по варианту 3 (при объеме воды 35 см³)

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

15.5.8.8.1.2. При использовании флаконов с другим объемом воды массовую концентрацию ЛХУ в градуировочных образцах C_o , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_o = \frac{C_i \cdot V_i \cdot 1000}{V_k}, \quad (15.15)$$

где C_i – массовая концентрация ЛХУ в градуировочном растворе, мкг/мм³;

V_i – объем градуировочного раствора, вводимый во флакон с водой, мм³;

V_k – объем воды во флаконе, см³.

Примеры хроматограмм градуировочных образцов приведены в приложении А на рисунках А.3, А.4.

15.5.8.8.2. Приготовление градуировочных образцов по варианту 2

В круглодонную колбу для отгонки наливают 400 см³ природной питьевой бутилированной воды, не содержащей ЛХУ, быстрым движением поршня микрошприца, опуская кончик иглы в воду, вводят 5 мм³ градуировочного раствора ЛХУ и немедленно подсоединяют колбу к установке для отгонки.

Значения массовых концентраций ЛХУ в градуировочных образцах для измерений по варианту 2 представлены в таблице 15.19.

Таблица 15.19

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

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

15.5.9. Порядок выполнения измерений

15.5.9.1. Выполнение холостого опыта

15.5.9.1.1. АРП холостой пробы проводят с целью проверки чистоты воды, реактивов и материалов, используемых в анализе, а также воздуха помещения, где выполняется анализ.

15.5.9.1.2. По вариантам 1, 3 при использовании ручного ввода равновесного пара в хроматограф во флакон полной вместимостью (43±1) см³ (или 21 см³) с сульфатом натрия вносят (35±1) см³ (или 15 см³) воды, не содержащей ЛХУ (см. 15.5.8.2.1), и герметично закрывают. Выполняют АРП в соответствии с 15.5.9.2 или 15.5.9.4. Хроматограмма не должна содержать пиков, одинаковых по времени выхода с пиками определяемых ЛХУ. В противном случае следует найти и устранить причину загрязнения.

15.5.9.1.3. По варианту 2 в колбу установки для отгонки помещают 400 см³ воды, не содержащей ЛХУ (15.5.8.2.1), выполняют отгонку концентрата и АРП в соответствии 15.5.9.3. Хроматограмма не

должна содержать пиков, одинаковых по временам выхода с пиками определяемых ЛХУ. В противном случае следует найти и устранить причину загрязнения.

15.5.9.2. Выполнение измерений по варианту 1

15.5.9.2.1. Флаконы полной вместимостью $(43 \pm 1) \text{ см}^3$ (или 21 см^3) с пробами воды (15.5.8.1) помещают в термостатируемую баню с температурой $(50 \pm 1) ^\circ\text{C}$ и выдерживают $(15,0 \pm 0,5)$ мин для установления равновесия. В течение этого времени флаконы не менее 4 раз энергично встряхивают. Если выполняют анализ серии проб, флаконы помещают в термостат поочередно так, чтобы время установления равновесия во всех флаконах было одинаковым $(15,0 \pm 0,5)$ мин.

15.5.9.2.2. При отборе и вводе равновесного пара с помощью предварительно подогретого шприца вводят иглу шприца во флакон, 3-4 раза заполняют шприц и выталкивают равновесный пар обратно во флакон, затем отбирают примерно 1 см^3 пара при работе с капиллярной колонкой и $2,2 \text{ см}^3$ – с набивной.

ВНИМАНИЕ! ИГЛА ШПРИЦА НЕ ДОЛЖНА КАСАТЬСЯ ПРОБЫ ВОДЫ.

При работе с капиллярной колонкой непосредственно перед вводом иглы в испаритель устанавливают поршень на деление $0,5 \text{ см}^3$, вводят пробу в испаритель хроматографа и записывают хроматограмму. При использовании флаконов вместимостью $(43 \pm 1) \text{ см}^3$ деление потока устанавливают в пределах от 1:1 до 1:3, а при вместимости 21 см^3 – от 1:1 до 1:2.

При работе с набивной колонкой объем вводимой пробы составляет $2,0 \text{ см}^3$.

15.5.9.2.3. При использовании ДРП отбор и ввод аликвоты пара осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации. При этом, в зависимости от размера петли, устанавливают такое деление потока, чтобы объем пара, попадающий в капиллярную колонку, был примерно $0,2 \text{ см}^3$.

15.5.9.2.4. Одновременно с анализом проб воды выполняют анализ градуировочных образцов (см. 15.5.8.8.1) во флаконах такой же вместимости и в аналогичных условиях.

15.5.9.2.5. Если высота того или иного пика на хроматограмме пробы более чем на 40% превышает высоту соответствующего пика на хроматограмме градуировочного образца № 1, то из другого флакона в испаритель хроматографа вводят меньшую аликвоту равновес-

ного пара (от 0,1 до 0,3 см³ в капиллярную колонку и от 0,4 до 1,0 см³ – в набивную); разницу в объемах аликвот учитывают при расчете результатов измерений.

15.5.9.3. Выполнение измерений по варианту 2

15.5.9.3.1. Перед началом работы установку для отгонки (15.5.3.1.32) промывают водой, не содержащей ЛХУ. К выходной трубке алонжа пристыковывают трубку из фторопласта длиной от 15 до 17 см.

15.5.9.3.2. При отборе аликвоты пробы для отгонки из транспортной склянки температура пробы не должна быть выше ее температуры при отборе из водного объекта (предпочтительно, чтобы она была ниже примерно на 3 °С). Цилиндром вместимостью 500 см³ отбирают по 400 см³ воды и переливают её в две колбы для отгонки и немедленно соединяют элементы установок для отгонки ЛХУ. В градуированную пробирку для сбора концентрата вносят 2 см³ воды, не содержащей ЛХУ, помещают её в стакан вместимостью 100 см³ с измельченным льдом и погружают фторопластовую трубку алонжа в пробирку практически до дна для создания гидрозатвора. Включают колбонагреватель и отгоняют пробу до тех пор, пока объем дистиллята в пробирке (вместе с добавленными 2 см³ воды) составит 15 см³. По мере увеличения объема отгона опускают пробирку так, чтобы трубка была погружена в отгон не более чем на 2 см³.

15.5.9.3.3. Пробирку с концентратом ЛХУ закрывают, пробу осторожно перемешивают, отбирают градуированной пипеткой вместимостью 10 см³ дважды по 7 см³ концентрата и переносят во флаконы полной вместимостью (13±1) см³, куда заранее помещают 2 г сульфата натрия, герметизируют флакон, помещают в термостат и выполняют анализ равновесного пара.

При использовании флаконов полной вместимостью 21 см³, во флакон, содержащий 3 г сульфата натрия, помещают 10 см³ отгона.

15.5.9.3.4. При использовании ДРП отбор и ввод аликвоты пара осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации. При этом, в зависимости от размера петли, устанавливают такое деление потока, чтобы объем пара, попадающий в капиллярную колонку был примерно 0,2 см³.

15.5.9.3.5. Одновременно с анализом проб воды выполняют анализ градуировочных образцов (15.5.8.8.2) с предварительной отгонкой во флаконах такой же вместимости и в аналогичных условиях.

15.5.9.4. Выполнение измерений по варианту 3

15.5.9.4.1. Термостатирование флаконов, отбор аликвоты равновесного пара и ввод ее в испаритель хроматографа проводят аналогично описанному в 15.5.9.2.1 и 15.5.9.2.2, за исключением объема равновесного пара.

При измерениях с использованием ЭЗД объем вводимой в испаритель аликвоты равновесного пара составляет 100 мм^3 . При использовании флаконов вместимостью $(43 \pm 1) \text{ см}^3$ деление потока устанавливают в пределах от 1:10 до 1:12, а при вместимости 21 см^3 – от 1:5 до 1:7.

15.5.9.4.2. При использовании ДРП отбор и ввод аликвоты пара осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации. При этом, в зависимости от размера петли, устанавливают такое деление потока, чтобы объем пара, попадающий в капиллярную колонку, был примерно 20 мм^3 .

15.5.9.4.3. Одновременно с анализом проб воды выполняют анализ градуировочных образцов (15.5.8.8.1) во флаконах такой же вместимости и в аналогичных условиях.

15.5.9.4.4. Если высота того или иного пика на хроматограмме превышает верхний предел детектирования, то из другого флакона в испаритель хроматографа микрошприцем вводят меньшую аликвоту равновесного пара (от 10 до 50 мм^3), либо увеличивают деление потока так, чтобы высота пика оказалась в пределах диапазона детектирования. При изменении деления потока необходимо одновременно выполнить анализ градуировочных образцов с более высокой концентрацией ЛХУ, например, образцы № 3 или № 4 для измерений по варианту 1 (см. таблицу 15.17).

15.5.9.5. Мешающие влияния и их устранение

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

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

15.5.10. Обработка результатов измерений

15.5.10.1. Расчет массовой концентрации ЛХУ в пробах воды осуществляют по соотношению высот или площадей пиков на хроматограмме пробы и градуировочного образца, при этом в качестве градуировочного образца следует выбирать такой, высота пика ЛХУ на хроматограмме которого наиболее близка к высоте соответствующего пика на хроматограмме пробы. Если высоты пиков разных ЛХУ на хроматограмме пробы несопоставимы, для расчетов используют от 2 до 4 градуировочных образцов.

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

$$X = \frac{C_o \cdot h_x}{h_{\text{гр}}}, \quad (15.16)$$

$$X = \frac{C_o \cdot S_x}{S_{\text{гр}}}, \quad (15.17)$$

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

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

S_x – площадь хроматографического пика ЛХУ на хроматограмме анализируемой пробы, мм^2 (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ·с или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

$S_{\text{гр}}$ – площадь хроматографического пика ЛХУ на хроматограмме градуировочного образца, мм^2 (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ·с или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала).

15.5.11. Оформление результатов измерений

15.5.11.1. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{)}, \quad (15.18)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений,

разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$), мкг/дм^3 ; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 15.5.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации ЛХУ (см. таблицы 15.10, 15.11 и 15.12), мкг/дм^3 .

15.5.11.2. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

15.5.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

15.5.12.1. Общие положения

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

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

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

15.5.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

15.5.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

15.5.12.2.1. См. 2.5.2.1, часть 1.

15.5.12.2.2. См. 15.3.12.2.2.

15.5.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

15.5.12.3.1. При необходимости выполнения оперативного контроля погрешности предусматривается отбор двойной пробы, одну из которых анализируют согласно 15.5.9.2 – 15.5.9.4 без добавки, во вторую пробу вводится добавка ЛХУ. Для вариантов 1, 3 на месте отбора проб, сразу же после помещения пробы во флаконы, вводят по 5 мм^3 градуировочных растворов № 3 и немедленно герметизируют флакон. По варианту 2 вводят 5 мм^3 градуировочного раствора № 3 или № 4 перед отгонкой. Если ЛХУ в пробе не обнаружены, для добавки используют градуировочный раствор № 4.

15.5.12.3.2. См. 2.5.2.5, часть 1.

15.5.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

15.6. РД 52.24.473. Массовая концентрация летучих ароматических углеводородов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара

15.6.1. Область применения

15.6.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации ЛАУ (бензола, толуола, этилбензола, о-, м-, п-ксилолов, стирола, кумола, пропилбензола, 1,2,4-триметилбензола) газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара (далее – АРП) в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод в диапазонах, приведенных в таблице 15.20.

15.6.1.2. Допускается выполнение измерений в пробах воды с массовой концентрацией ЛАУ, превышающей верхний предел указанных в таблице 15.20 диапазонов концентраций, при уменьшении объема вводимой в испаритель хроматографа аликвоты равновесного пара согласно 15.6.9.2.

15.6.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением питьевых, природных и очищенных сточных вод.

15.6.2. Требования к показателям точности измерений

15.6.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 15.21, 15.22 и 15.23.

При выполнении измерений массовой концентрации ЛАУ, превышающей верхний предел указанных в таблице 15.20 концентраций, при уменьшении вводимой в хроматограф аликвоты равновесного па-

ра погрешности измерений не превышают значений, рассчитанных по зависимостям, приведенным в таблицах 15.21, 15.22 и 15.23.

В таблице 15.24 приведены пределы обнаружения ЛАУ в водах газохроматографическим методом с использованием АРП.

15.6.2.2. См. 15.3.2.2.

Таблица 15.20

Диапазоны измерений массовой концентрации ЛАУ при использовании пламенно-ионизационного детектора (ПИД) и фотоионизационного детектора (ФИД)

Наименование ЛАУ	Диапазоны измерений массовых концентраций ЛАУ, мкг/дм ³		
	при использовании ПИД		при использовании ФИД
	АРП без концентрирования пробы (вариант 1)	АРП с предварительным концентрированием пробы (вариант 3)	АРП без концентрирования пробы (вариант 2)
Бензол	От 4 до 110 включ.	От 0,8 до 5 включ.	От 2 до 100 включ.
Толуол	От 4 до 110 включ.	От 0,8 до 5 включ.	От 2 до 100 включ.
Этилбензол	От 4 до 110 включ.	От 0,8 до 5 включ.	От 2 до 100 включ.
о-Ксилол	От 4 до 110 включ.	От 0,8 до 5 включ.	От 2 до 100 включ.
м-Ксилол	От 4 до 110 включ.	От 0,8 до 5 включ.	От 2 до 100 включ.
п-Ксилол	От 4 до 110 включ.	От 0,8 до 5 включ.	От 2 до 100 включ.
Стирол	От 5 до 110 включ.	От 0,8 до 5 включ.	От 2 до 100 включ.
Кумол	От 3 до 80 включ.	От 0,7 до 5 включ.	От 2 до 100 включ.
Пропилбензол	От 3 до 80 включ.	От 0,7 до 5 включ.	От 2 до 100 включ.
1,2,4-Триметилбензол	От 3 до 80 включ.	От 0,7 до 5 включ.	От 2 до 100 включ.

15.6.3. Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

15.6.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

15.6.3.1.1. Хроматограф газовый Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2, Кристаллюкс-4000М, Цвет 800, Цвет 500 или другие с пламенно-ионизационным и/или фотоионизационным детекторами.

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

15.6.3.1.3. Государственный стандартный образец состава бензола с массовой долей основного вещества не менее 99,3 % ГСО 7141-95.

15.6.3.1.4. Государственный стандартный образец состава толуола с массовой долей основного вещества не менее 99,7 % ГСО 7814-2000.

Таблица 15.21

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

Наименование ЛАУ	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
Бензол	От 4,0 до 110 включ.	$0,3+0,059 \cdot X$	$0,2 + 0,074 \cdot X$	$0,2+0,049 \cdot X$	$0,4+0,16 \cdot X$
Толуол	От 4,0 до 110 включ.	$0,1+0,084 \cdot X$	$0,088 \cdot X$	$0,2+0,053 \cdot X$	$0,2+0,18 \cdot X$
Этилбензол	От 4,0 до 110 включ.	$0,086 \cdot X$	$0,2+0,084 \cdot X$	$0,2+0,059 \cdot X$	$0,6+0,17 \cdot X$
о-Ксилол	От 4,0 до 110 включ.	$0,6+0,051 \cdot X$	$0,2+0,066 \cdot X$	$0,1+0,068 \cdot X$	$0,3+0,15 \cdot X$
м-Ксилол	От 4,0 до 110 включ.	$0,098 \cdot X$	$0,089 \cdot X$	$0,4+0,065 \cdot X$	$0,1+0,18 \cdot X$
п-Ксилол	От 4,0 до 110 включ.	$0,10 \cdot X$	$0,6+0,075 \cdot X$	$0,3+0,051 \cdot X$	$1,2+0,13 \cdot X$
Стирол	От 5,0 до 110 включ.	$0,3+0,070 \cdot X$	$0,9+0,054 \cdot X$	$0,9+0,054 \cdot X$	$1,8+0,12 \cdot X$
Кумол	От 3,0 до 80 включ.	$0,11 \cdot X$	$0,16 \cdot X$	$0,3+0,059 \cdot X$	$0,33 \cdot X$
Пропилбензол	От 3,0 до 80 включ.	$0,13 \cdot X$	$0,1+0,092 \cdot X$	$0,3+0,063 \cdot X$	$0,4+0,19 \cdot X$
1,2,4-Триметилбензол	От 3,0 до 80 включ.	$0,11 \cdot X$	$0,12 \cdot X$	$0,2+0,066 \cdot X$	$0,7+0,19 \cdot X$

15.6.3.1.5. Стандартный образец состава этилбензола СОП 0034-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %.

15.6.3.1.6. Стандартный образец состава о-ксилола СОП 0020-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,6 %.

15.6.3.1.7. Стандартный образец состава м-ксилола СОП 0015-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,8 %.

15.6.3.1.8. Стандартный образец состава п-ксилола СОП 0022-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,8 %.

15.6.3.1.9. Стандартный образец состава кумола СОП 0014-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %.

Таблица 15.22

**Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих
по варианту 2 (АРП / ФИД без концентрирования пробы)
при принятой вероятности $P = 0,95$**

Наименование ЛАУ	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
Бензол	От 2,0 до 100 включ.	$0,1+0,060 \cdot X$	$0,1+0,066 \cdot X$	$0,1+0,057 \cdot X$	$0,3+0,14 \cdot X$
Толуол	От 2,0 до 50 включ.	$0,2+0,042 \cdot X$	$0,1+0,078 \cdot X$	$0,1+0,066 \cdot X$	$0,3+0,17 \cdot X$
	Св. 50 до 100 включ.	$0,085 \cdot X$	$0,1+0,078 \cdot X$	$0,1+0,066 \cdot X$	$0,3+0,17 \cdot X$
Этилбензол	От 2,0 до 100 включ.	$0,2+0,066 \cdot X$	$0,1+0,075 \cdot X$	$0,1+0,064 \cdot X$	$0,3+0,16 \cdot X$
Ксилолы	От 2,0 до 100 включ.	$0,2+0,065 \cdot X$	$0,2+0,071 \cdot X$	$0,1+0,062 \cdot X$	$0,4+0,15 \cdot X$
Стирол	От 3,0 до 100 включ.	$0,1+0,083 \cdot X$	$0,6+0,044 \cdot X$	$0,6+0,048 \cdot X$	$1,4+0,096 \cdot X$
Кумол	От 2,0 до 100 включ.	$0,2+0,071 \cdot X$	$0,2+0,069 \cdot X$	$0,2+0,061 \cdot X$	$0,5+0,15 \cdot X$
Пропилбензол	От 2,0 до 100 включ.	$0,2+0,071 \cdot X$	$0,1+0,079 \cdot X$	$0,1+0,071 \cdot X$	$0,2+0,17 \cdot X$
1,2,4-Триметилбензол	От 2,0 до 100 включ.	$0,5+0,048 \cdot X$	$0,1+0,075 \cdot X$	$0,1+0,068 \cdot X$	$0,3+0,16 \cdot X$

15.6.3.1.10. Стандартный образец состава 1,2,4-триметилбензола СОП 0035-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

15.6.3.1.11. Секундомер механический СОПр-2а-3-000 по ТУ 25.1894.003-90.

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

15.6.3.1.13. Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 вместимостью 10 мм³ – 2 шт.

15.6.3.1.14. Микрошприцы компании «Hamilton» вместимостью 25 мм³ – 1 шт.

15.6.3.1.15. Шприцы медицинские со стеклянным поршнем по ТУ 64-1-378-90 вместимостью: 1 см³ – 2 шт.; 2 см³ – 2 шт. или шприцы

газовые любого типа, например, компании «Hamilton» вместимостью: 0,5 см³ – 2 шт.; 1 см³ – 2 шт.; 2 см³ – 2 шт.

Таблица 15.23

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих по варианту 3 (АРП / ПИД с концентрированием пробы) при принятой вероятности Р = 0,95

Наименование ЛАУ	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
Бензол	От 0,8 до 2,5 включ.	0,086·X	0,15·X	0,10·X	0,30·X
	Св. 2,5 до 5 включ.		0,099·X	0,073·X	0,21·X
Толуол	От 0,8 до 2,5 включ.	0,094·X	0,29·X	0,20·X	0,60·X
	Св. 2,5 до 5 включ.		0,11·X		0,36·X
Этил-бензол	От 0,8 до 2,5 включ.	0,13·X	0,17·X	0,12·X	0,37·X
	Св. 2,5 до 5 включ.		0,13·X	0,26·X	0,42·X
о-, м-, п-Ксилолы	От 0,8 до 2,5 включ.	0,10·X	0,15·X	0,11·X	0,32·X
	Св. 2,5 до 5 включ.	0,10·X	0,15·X	0,24·X	0,43·X
Стирол	От 0,8 до 2,5 включ.	0,073·X	0,17·X	0,12·X	0,36·X
	Св. 2,5 до 5 включ.	0,14·X	0,17·X	0,28·X	0,45·X
Кумол	От 0,7 до 2,0 включ.	0,10·X	0,21·X	0,15·X	0,44·X
	Св. 2,0 до 5 включ.		0,15·X	0,24·X	0,44·X
Пропил-бензол	От 0,7 до 2,0 включ.	0,059·X	0,18·X	0,13·X	0,37·X
	Св. 2,0 до 5 включ.	0,12·X	0,14·X	0,23·X	0,37·X
1,2,4-Триметил-бензол	От 0,7 до 2,0 включ.	0,064·X	0,23·X	0,16·X	0,48·X
	Св. 2,0 до 5 включ.	0,14·X	0,14·X	0,26·X	0,48·X

Пределы обнаружения ЛАУ в водах газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара

Наименование ЛАУ	Пределы обнаружения ЛАУ, мкг/дм ³		
	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Бензол	2	1	0,5
Толуол	2	1	0,6
Этилбензол	3	1	0,6
о-, м-, п-Ксилолы	3	1	0,5
Стирол	2	2	0,6
Кумол	2	2	0,4
Пропилбензол	2	2	0,4
1,2,4-Триметилбензол	2	2	0,5

15.6.3.1.16. Пипетки градуированные 2-го класса точности, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 4 шт.; 5 см³ – 3 шт.; 10 см³ – 2 шт.

15.6.3.1.17. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см³ – 2 шт.

15.6.3.1.18. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.

15.6.3.1.19. Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 см³ – 2 шт.

15.6.3.1.20. Пробирки градуированные исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 с притертыми стеклянными пробками вместимостью 15 см³ – 6 шт.

15.6.3.1.21. Пробирки градуированные исполнения 1 (конические) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 2 шт.

15.6.3.1.22. Колба коническая Кн исполнения 1, ТС по ГОСТ 25336-82 с притертой стеклянной пробкой вместимостью: 1 дм³ – 1 шт.; 2 дм³ – 1 шт.

15.6.3.1.23. Воронка лабораторная, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 1 шт.

15.6.3.1.24. Выпарительная чашка № 5 или № 6 по ГОСТ 9147-80 номинальной вместимостью 250 или 450 см³.

15.6.3.1.25. Чашка кристаллизационная цилиндрическая ЧКЦ (кристаллизатор) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 2500 см³ – 1 шт.

15.6.3.1.26. Колонка хроматографическая стеклянная с внутренним диаметром 2 или 3 мм и длиной 3 м, входящая в комплект хроматографа.

15.6.3.1.27. Кварцевая капиллярная колонка с привитой фазой 5 % фенилметилполисилоксана (SE-54, HP-5, DB-5, ZB-5 и др.) длиной 30 м, диаметром 0,53 мм, с толщиной плёнки неподвижной фазы от 3 до 5 мкм; кварцевая капиллярная колонка с фазой FFAP (DB-FFAP, HP-FFAP, BP21) или Carbowax 20 M (DB-WAX, ZB-WAX) длиной 30 м, диаметром 0,32 мм, с толщиной пленки неподвижной фазы от 0,25 до 0,50 мкм.

15.6.3.1.28. Блок-дозатор равновесного пара (ДРП) к хроматографу.

15.6.3.1.29. Флаконы для АРП (флаконы аптечные с навинчивающимися пробками) по ТУ 64-2-109-82 номинальной вместимостью 10 см³ и 30 см³ или флаконы импортные номинальной вместимостью 20 см³, например, фирмы Agilent Technologies, кат. номер 5182-0837, крышки алюминиевые обжимные кат. номер 9301-0718, прокладки (септы) кат. номер 9301-0976, обжимное устройство кат. номер 5040-4669, разжимное устройство кат. номер 5040-4671.

15.6.3.1.30. Резиновые вкладыши для пенициллиновых флаконов.

15.6.3.1.31. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

15.6.3.1.32. Установки для отгонки ЛАУ, включающие круглодонные колбы типа К-1 вместимостью 500 см³ с взаимозаменяемым конусом 29/32, изгибы И $\angle 75^\circ 2K$ с взаимозаменяемыми конусами кернов 29/32 и 14/23, ТС, холодильники спиральные ХСН-10 (с 10 витками спирали) длиной 200 мм и алонжи типа АИ с конусом муфты 14/23 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

15.6.3.1.33. Слянки с навинчивающимися крышками с полипропиленовыми вкладышами для отбора и транспортировки проб воды вместимостью 1000 см³.

15.6.3.1.34. Посуда стеклянная для хранения растворов вместимостью 25 см³, 50 см³, 100 см³.

15.6.3.1.35. Трубка стеклянная по ГОСТ 27460-87 с наружным диаметром 6 или 7 мм.

15.6.3.1.36. Термостатируемая баня (водяной термостат) любого типа, обеспечивающий температуру $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$.

15.6.3.1.37. Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

15.6.3.1.38. Компрессор для питания воздухом детектора газового хроматографа любого типа.

15.6.3.1.39 Насос вакуумный любого типа.

15.6.3.1.40. Батометр любого типа вместимостью не менее 2 дм³ или ведро эмалированное вместимостью не менее 10 дм³.

15.6.3.1.41. Шкаф сушильный с рабочим диапазоном температур от 50 °С до 250 °С.

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

15.6.3.1.43. Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.

15.6.3.1.44. Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 15.6.3.1.

15.6.3.2. Реактивы и материалы

15.6.3.2.1. Бензол по ТУ 6-09-779-76, х.ч. (при отсутствии ГСО).

15.6.3.2.2. Толуол особой чистоты ОС.Ч. 22-5 по ТУ 2632-065-44493179-01 с изм.1 (при отсутствии ГСО).

15.6.3.2.3. о-Ксилол по ТУ 6-09-915-76, х.ч.

15.6.3.2.4. м-Ксилол по ТУ 6-09-4556-77, х.ч.

15.6.3.2.5. п-Ксилол по ТУ 6-09-4609-78, х.ч.

15.6.3.2.6. Кумол по ТУ 6-09-4355-77, х.ч.

15.6.3.2.7. Стирол импортный кат. номер S4972, с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %, фирмы ALDRICH.

15.6.3.2.8. Пропилбензол импортный кат. номер P52407, с массовой долей основного вещества не менее 99,8%, фирмы ALDRICH.

15.6.3.2.9. 1,2,4-Триметилбензол импортный кат. номер T73601, с массовой долей основного вещества не менее 98 %, фирмы ALDRICH.

15.6.3.2.10. FFAP (сополимер полиэтиленгликоля с 2-нитротерефталевой кислотой) 10 % (15 %) на хромосорбе W-AW, фракция 0,200-0,250 мм или 15 % Carbowax 20 M на хроматоне N-AW-DMCS фракция 0,200 – 0,250 мм.

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

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

15.6.3.2.13. Натрий серноокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

15.6.3.2.14. Кальций хлористый обезвоженный (гранулы) по ТУ 6-09-4711-81, ч.

15.6.3.2.15. Азот нулевой марка «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный особой чистоты 1-й сорт по ГОСТ 9293-74.

15.6.3.2.16. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

15.6.3.2.17. Пленка из фторопласта-4 КО по ГОСТ 24222-80 толщиной от 0,01 до 0,02 мм и от 0,04 до 0,08 мм.

15.6.3.2.18. Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

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

15.6.3.2.20. Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром от 5 до 6 мм.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 15.6.3.2.

15.6.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации ЛАУ газохроматографическим методом основано на АРП над пробой воды, нагретой в герметично закрытом флаконе до температуры $(50 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

В зависимости от диапазона измеряемых концентраций и используемого в лаборатории оборудования в методике измерений предусмотрено три варианта:

– вариант 1 – прямой АРП с применением ПИД без концентрирования пробы;

– вариант 2 – прямой АРП с применением ФИД без концентрирования пробы;

– вариант 3 – АРП пробы, предварительно сконцентрированной путем отгонки, с применением ПИД.

Качественную идентификацию ЛАУ осуществляют по временам удерживания при сравнении хроматограмм пробы и градуировочного образца. Для идентификации ЛАУ в пробах особо сложного состава используют две колонки с фазами разной полярности, например, НР-5 и ВР21. Полное разделение определяемых ЛАУ осуществляют на колонке ВР21.

Расчет количественного содержания ЛАУ проводят по соотношениям высот или площадей хроматографических пиков на хроматограммах градуировочного образца и пробы воды.

15.6.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

15.6.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации ЛАУ в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

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

15.6.5.3. См. 15.3.5.3.

15.6.5.4. См. 15.3.5.5.

15.6.5.5. См. 15.3.5.6.

15.6.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим профессиональным образованием, либо средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее трех лет, владеющих газохроматографическим методом анализа и освоивших методику измерений.

15.6.7. Требования к условиям измерений

15.6.7.1. См. 15.3.7.

15.6.7.2. В помещении лаборатории, где проводят отгонку ЛАУ, не допускается одновременная работа с летучими органическими веществами, в том числе приготовление градуировочных растворов.

15.6.8. Подготовка к выполнению измерений

15.6.8.1. Отбор и хранение проб

15.6.8.1.1. Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации ЛАУ производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ Р 51592, ГОСТ Р 51593. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

При отборе проб воды для определения ЛАУ в связи с возможными потерями за счет улетучивания промежутков времени между отбором пробы из водного объекта и перенесением пробы во флаконы или в специальные емкости должен быть минимальным. Рекоменду-

ется аликвоты пробы для определения ЛАУ отбирать сразу же после отбора аликвот для определения кислорода. При отборе регистрируют исходную температуру пробы воды.

15.6.8.1.2. Для определения ЛАУ по вариантам 1, 2 пробы отбирают в заранее подготовленные флаконы (см. 15.6.8.3). С помощью мерного цилиндра вместимостью 50 см^3 в четыре флакона полной вместимостью $(43\pm 1)\text{ см}^3$ наливают по $(35\pm 1)\text{ см}^3$ (соответственно вместимости флаконов) пробы воды. После приливания воды каждый флакон немедленно герметично закрывают и перемешивают его содержимое. При использовании импортных флаконов полной вместимостью 21 см^3 , предназначенных для ручного ввода проб, объем воды составляет 15 см^3 и отбирают его цилиндром вместимостью 25 см^3 . Если флаконы предназначены для использования в комплекте ДРП, объем отбираемой воды определяется руководством по его эксплуатации.

Транспортируют и хранят флаконы в горизонтальном положении. Срок хранения при температуре от $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 7 суток, при комнатной температуре – не более суток.

15.6.8.1.3. При определении ЛАУ по варианту 3 пробу отбирают в склянки вместимостью 1000 см^3 с навинчивающимися крышками с полипропиленовыми вкладышами, обернутыми фторопластовой пленкой толщиной $0,01\text{--}0,02\text{ мм}$. Пробу воды, отобранную батометром, помещают в склянки через тефлоновую или силиконовую трубку, надетую на выпускной отросток батометра и опущенную до дна склянки. После заполнения склянки трубку поднимают, не прекращая ток воды так, чтобы склянка была заполнена доверху. Склянку герметично закрывают и хранят при температуре от $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ не более суток. При отсутствии батометра допустимо отбирать аликвоту пробы для измерений по варианту 3 непосредственно из водного объекта, если такая возможность имеется (мостики, лодка и др.). Для этого транспортную склянку опускают на 20 см^3 ниже уровня воды, слегка наклонив против течения, и заполняют её до верха, не оставляя воздушного пространства.

15.6.8.1.4. При отсутствии батометра возможен отбор проб эмалированным ведром. При этом аликвоты пробы для измерений по любому варианту следует отбирать посредством сифона - трубки из силиконовой резины со вставленным в неё отрезком стеклянной трубки длиной около 20 см . Трубку из силиконовой резины опускают в ведро примерно на $2/3$ высоты. Конец стеклянного отрезка сифона, через который отбирают воду, должен быть ниже уровня дна ведра на

15-20 см. Первые порции воды (от 150 до 200 см³) перед отбором пробы отбрасывают.

15.6.8.2. Приготовление растворов и реактивов

15.6.8.2.1. Вода, не содержащая ЛАУ

Дистиллированную воду кипятят в течение 30 мин в конической колбе вместимостью 1000 см³, охлаждают в кристаллизаторе с водой, имеющей температуру не выше 10 °С. После охлаждения воды до комнатной температуры колбу закрывают притертой стеклянной пробкой. Хранят не более 3 дней.

15.6.8.2.2. Сульфат натрия, безводный

Высушивают сульфат натрия в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение 4 ч. Хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 недель, после чего повторно высушивают.

15.6.8.3. Подготовка флаконов

15.6.8.3.1. В качестве флаконов для АРП с ручным вводом проб используют стеклянные (аптечные) флаконы номинальной вместимостью 30 см³ (полной вместимостью (43 ± 1) см³) для измерений по вариантам 1, 2 и номинальной вместимостью 10 см³ (полной вместимостью (13 ± 1) см³) для измерений по варианту 3 (см. 15.6.3.1.29). Флаконы должны быть снабжены навинчивающимися пластмассовыми крышками.

Для отбора аликвоты равновесного пара в крышке флакона просверливают отверстие диаметром 1,5-2,0 мм для ввода иглы шприца. Герметизацию аптечных флаконов осуществляют с помощью резинового вкладыша от пенициллиновых флаконов, у которого срезают выступающую часть. Уплотнение осуществляют гладкой стороной вкладыша.

Резину от контакта с пробой защищают прокладкой, вырезанной из фторопластовой пленки толщиной 0,04-0,08 мм. Фторопластовая прокладка заменяется после каждого определения.

Флаконы подбирают таким образом, чтобы их вместимость отличалась не более, чем на $\pm 0,5$ см³. Для этого флакон полностью заполняют водой при комнатной температуре (если вода образует выпуклый мениск, излишек снимают стеклянной палочкой), полностью переносят воду из флакона в мерный цилиндр вместимостью 50 см³ и измеряют ее объем, равный полной вместимости флакона.

15.6.8.3.2. При использовании ДРП объем воды во флаконе рассчитывают в соответствии с руководством по его эксплуатации.

15.6.8.3.3. При отсутствии флаконов с полной вместимостью $(43 \pm 1) \text{ см}^3$ и отсутствии ДРП допускается использовать для ручного отбора равновесного пара импортные флаконы номинальной вместимостью 20 см^3 (полной вместимостью 21 см^3).

15.6.8.3.4. Флаконы тщательно промывают горячей водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при температуре 120°C не менее 2 ч.

15.6.8.3.5. Перед использованием в высушенные флаконы помещают сульфат натрия через воронку с помощью градуированной пробирки вместимостью 10 см^3 . Во флаконы полной вместимостью $(43 \pm 1) \text{ см}^3$ вносят 11 г сульфата натрия, что соответствует объему $7,2 \text{ см}^3$; во флаконы полной вместимостью 21 см^3 – 4 г ($2,2 \text{ см}^3$), во флаконы полной вместимостью $(13 \pm 1) \text{ см}^3$ – 2 г ($1,2 \text{ см}^3$). При использовании ДРП масса добавляемого сульфата натрия составляет 3 г ($1,8 \text{ см}^3$).

15.6.8.4. Подготовка хроматографических колонок

15.6.8.4.1. Кварцевые капиллярные колонки кондиционируют в соответствии с рекомендациями производителя в прилагаемом паспорте, не подсоединяя к детектору. Во время кондиционирования необходимо 3-4 раза ввести в колонку $0,6 \text{ см}^3$ (при использовании колонок с толщиной пленки от 3 до 5 мкм) или $0,3 \text{ см}^3$ (при использовании колонок с толщиной пленки 0,25-0,52 мкм) равновесного с дистиллированной водой пара.

15.6.8.4.2. Стекланную хроматографическую колонку, заполненную 10 % (15 %) FFAP на хромосорбе W-AW или 15 % Carbowax 20 M на хроматоне N-AW-DMCS (далее – набивная колонка), закрывают тампоном из стеклоткани и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Устанавливают расход газа-носителя от 40 до $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ и выдерживают при температуре от 50°C до 60°C в течение 20 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2 град/мин до 180°C и выдерживают при этой температуре 8 ч. Во время кондиционирования необходимо ввести в колонку три раза по 2 см^3 равновесного с дистиллированной водой пара. Для этого во флаконы для АРП наливают дистиллированную воду, (объем паровой фазы во флаконе не менее 5 см^3), герметизируют их, помещают в термостат с температурой $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$, выдерживают 15 мин, производят отбор пара и ввод в колонку.

15.6.8.4.3. Если стеклянная колонка не заполнена, ее промывают ацетоном, сушат при температуре от 110 °С до 120 °С в сушильном шкафу и заполняют колонку 10 % (15 %) FFAP на хромосорбе W-AW или 15 % Carbowax M на хроматоне N-AW-DMCS. Для заполнения хроматографической колонки один её конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном стекловолокна и подсоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым наконечником при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно без разрывов.

15.6.8.5. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования колонки её подсоединяют к детектору, устанавливают требуемый расход газа-носителя (азота) через колонку и проверяют герметичность соединений. Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. При использовании набивной колонки после выхода прибора на рабочий режим вводят в хроматограф несколько раз 2 см³ равновесного пара градуировочного образца № 2 (см. 15.6.8.8.1).

Условия хроматографирования, обеспечивающие наилучшее разделение пиков, следует устанавливать свои для каждого конкретного хроматографа и колонки, исходя из приведённых ниже рекомендаций.

Для набивной колонки с ПИД:

- температура испарителя.....от 150 °С до 160 °С;
- температура колонки.....от 80 °С до 100 °С;
- температура детектора.....180 °С;
- расход азота через колонку.....от 28 до 30 см³/мин;
- расход водорода.....от 28 до 30 см³/мин;
- расход воздуха.....от 280 до 300 см³/мин;
- скорость диаграммной ленты
(при использовании самописца).....от 240 до 600 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

Для капиллярной колонки с ПИД:

- температура испарителя.....200 °С;
- температура детектора.....250 °С;
- расход газа-носителя через колонку.....от 2 до 3 см³/мин;

- расход водорода.....от 28 до 30 см³/мин;
- расход воздуха.....от 280 до 300 см³/мин;
- деление потока при толщине пленки неподвижной фазы от 3 до 5 мкм от 1:1 до 1:3; при толщине пленки неподвижной фазы от 0,2 до 0,52 мкм от 1:2 до 1:4;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца) от 240 до 600 мм/ч;
- режим программирования температуры термостата колонок при толщине пленки неподвижной фазы от 3 до 5 мкм: изотерма при 90 °С в течение 20 мин, затем повышение температуры со скоростью 20 °С/мин; изотерма при 140 °С в течение 4 мин;
- режим программирования температуры термостата колонок при толщине пленки неподвижной фазы от 0,25 до 0,52 мкм: изотерма от 40 °С до 50 °С в течение 6 мин, затем повышение температуры со скоростью 4 °С/мин до 80 °С и далее со скоростью 20 °С/мин до 120 °С;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

Для капиллярной колонки с ФИД:

- температура испарителя.....180 °С;
- температура детектора.....200 °С;
- расход газа-носителя через колонку (водород или азот).....2 см³/мин;
- деление потока при толщине пленки неподвижной фазы от 3 до 5 мкм от 1:1 до 1:3; при толщине пленки неподвижной фазы от 0,25 до 0,52 мкм от 1:2 до 1:4;
- режим программирования температуры термостата колонок при толщине пленки неподвижной фазы от 3 до 5 мкм: изотерма при 90 °С в течение 20 мин, затем повышение температуры со скоростью 20 °С/мин; изотерма при 140 °С в течение 4 мин;
- режим программирования температуры термостата колонок при толщине пленки неподвижной фазы от 0,25 до 0,52 мкм: изотерма от 40 °С до 50 °С в течение 6 мин, затем повышение температуры со скоростью 4,0 °С/мин до 80 °С и далее со скоростью 20 °С/мин до 120 °С;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций;
- расход азота на поддув детектора – в соответствии с рекомендациями изготовителя хроматографа.

15.6.8.6. Подготовка устройства для ввода пробы в хроматограф

Отбор и ввод в хроматограф равновесного пара осуществляют с помощью ДРП при наличии его в комплекте хроматографа. Подготовку ДРП осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации. При отсутствии ДРП аликвоту равновесного пара отбирают и вводят в хроматограф вручную шприцем.

Шприц непосредственно перед отбором равновесного пара подогревают, наполняя его несколько раз водой, не содержащей ЛАУ, с температурой $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$. Внутренняя поверхность шприца должна быть влажной, однако присутствие в шприце капель воды недопустимо.

15.6.8.7. Приготовление градуировочных растворов

15.6.8.7.1. Градуировочные растворы для измерений готовят из аттестованной смеси АС-ЛАУ, приготовление которой описано в приложении В.3.

При выполнении измерений на колонках с сильнополярными фазами (FFAP, Carbowax 20 M) в качестве растворителя для приготовления градуировочных растворов используется ацетон, при работе с другими фазами – изопропиловый спирт.

15.6.8.7.2. Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают пипеткой с одной отметкой $5,0\text{ см}^3$ аттестованной смеси АС-ЛАУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см^3 , доводят изопропиловым спиртом (или ацетоном) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более недели.

15.6.8.7.3. Для приготовления градуировочного раствора № 2 градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают $2,5\text{ см}^3$ аттестованной смеси АС-ЛАУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см^3 , доводят изопропиловым спиртом (или ацетоном) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более недели.

15.6.8.7.4. Для приготовления градуировочного раствора № 3 градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают $1,0\text{ см}^3$ аттестованной смеси АС-ЛАУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см^3 , доводят изопропиловым спиртом (или ацетоном) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение 3 дней.

15.6.8.7.5. Для приготовления градуировочного раствора № 4 градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 0,5 см³ аттестованной смеси АС-ЛАУ, переносят её в мерную колбу вместимостью 10 см³, доводят изопропиловым спиртом (или ацетоном) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

15.6.8.7.6. Для приготовления градуировочного раствора № 5 градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,0 см³ градуировочного раствора № 2, переносят его в мерную колбу вместимостью 10 см³, доводят изопропиловым спиртом (или ацетоном) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

15.6.8.7.7. Для приготовления градуировочного раствора № 6 градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 0,5 см³ градуировочного раствора № 2, переносят его в мерную колбу вместимостью 10 см³, доводят изопропиловым спиртом (или ацетоном) до метки и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Раствор используют в течение рабочего дня.

15.6.8.7.8. Значения массовых концентраций ЛАУ в градуировочных растворах приведены в таблице 15.25.

Таблица 15.25

Значения массовых концентраций ЛАУ в градуировочных растворах

Наименование ЛАУ	Значение массовой концентрации ЛАУ, мкг/мм ³ , в градуировочном растворе					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Бензол	0,440	0,220	0,0879	0,0440	0,0220	0,0110
Толуол	0,433	0,217	0,0867	0,0433	0,0217	0,0108
Этилбензол	0,434	0,217	0,0867	0,0434	0,0217	0,0108
о-Ксилол	0,440	0,220	0,0880	0,0440	0,0220	0,0110
м-Ксилол	0,432	0,216	0,0864	0,0432	0,0216	0,0108
п-Ксилол	0,431	0,215	0,0861	0,0431	0,0215	0,0108
Стирол	0,453	0,226	0,0906	0,0453	0,0226	0,0113
Кумол	0,345	0,172	0,0689	0,0345	0,0172	0,0086
Пропилбензол	0,344	0,172	0,0688	0,0344	0,0172	0,0086
1,2,4-Триметилбензол	0,351	0,176	0,0703	0,0351	0,0176	0,0088

15.6.8.8. Приготовление градуировочных образцов

15.6.8.8.1. Приготовление градуировочных образцов для измерений по вариантам 1 и 2

15.6.8.8.1.1. Во флаконы полной вместимостью (43±1) см³, содержащие по 11 г сульфата натрия, наливают по (35±1) см³ воды, не

содержащей ЛАУ, быстрым движением поршня микрошприца, опуская кончик иглы в воду, вводят по 8 мм³ градуировочных растворов (см. 15.6.8.7) и герметизируют флакон. Каждый образец готовят дважды. Значения массовых концентраций ЛАУ в градуировочных образцах представлены в таблице 15.26.

Таблица 15.26

Значения массовых концентраций ЛАУ в градуировочных образцах для измерений по вариантам 1 и 2 (при объеме воды 35 см³)

Наименование ЛАУ	Значение массовой концентрации ЛАУ, мкг/дм ³ , в градуировочных образцах					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Бензол	100	50,2	20,1	10,0	5,02	2,51
Толуол	99,1	49,5	19,8	9,91	4,95	2,48
Этилбензол	99,1	49,5	19,8	9,91	4,95	2,48
о-Ксилол	101	50,3	20,1	10,1	5,03	2,51
м-Ксилол	98,8	49,4	19,8	9,88	4,94	2,47
п-Ксилол	98,4	49,2	19,7	9,84	4,92	2,46
Стирол	104	51,8	20,7	10,4	5,18	2,59
Кумол	78,8	39,4	15,8	7,88	3,94	1,97
Пропилбензол	78,6	39,3	15,8	7,86	3,93	1,97
1,2,4-Триметилбензол	80,3	40,2	16,1	8,03	4,02	2,01

15.6.8.8.1.2. При использовании флаконов с другим объемом воды массовую концентрацию ЛАУ в градуировочных образцах C_o , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_o = \frac{C_i \cdot V_i \cdot 1000}{V_k}, \quad (15.19)$$

где C_i – массовая концентрация ЛАУ в градуировочном растворе, мкг/мм³;

V_i – объем градуировочного раствора, вводимый во флакон с водой, мм³;

1000 – коэффициент перевода кубических сантиметров в кубические дециметры (см³/дм³);

V_k – объем воды во флаконе, см³.

Примеры хроматограмм градуировочных образцов приведены в приложении А на рисунках А.5, А.6.

15.6.8.8.2. Приготовление градуировочных образцов для измерений по варианту 3

В круглодонную колбу для отгонки наливают 400 см³ природной питьевой бутилированной воды, не содержащей ЛАУ, быстрым движением поршня микрошприца, опуская кончик иглы в воду, вводят

8 мм³ градуировочного раствора ЛАУ № 2 – № 4 и немедленно подсоединяют колбу к установке для отгонки.

Значения массовых концентраций ЛАУ в градуировочных образцах для измерений по варианту 3 представлены в таблице 15.27.

Таблица 15.27

Значения массовых концентраций ЛАУ в градуировочных образцах для измерений по варианту 3

Наименование ЛАУ	Значение массовой концентрации ЛАУ, мкг/дм ³ , в градуировочных образцах		
	№ 1	№ 2	№ 3
Бензол	4,40	1,76	0,88
Толуол	4,33	1,73	0,87
Этилбензол	4,34	1,73	0,87
о-Ксилол	4,40	1,76	0,88
м-Ксилол	4,32	1,73	0,86
п-Ксилол	4,31	1,72	0,86
Стирол	4,53	1,81	0,91
Кумол	3,45	1,38	0,69
Пропилбензол	3,44	1,38	0,69
1,2,4-Триметилбензол	3,51	1,41	0,70

15.6.9. Порядок выполнения измерений

15.6.9.1. Выполнение холостого опыта

15.6.9.1.1. АРП холостой пробы проводят с целью проверки чистоты воды, реактивов и материалов, используемых в анализе, а также воздуха помещения, где выполняется анализ.

15.6.9.1.2. По вариантам 1, 2 при использовании ручного ввода равновесного пара в хроматограф во флакон полной вместимостью (43±1) см³ (или 21 см³) с сульфатом натрия вносят (35±1) см³ (или 15 см³) воды, не содержащей ЛАУ (см. 15.6.8.2.1), и герметично закрывают. Выполняют АРП в соответствии с 15.6.9.2. Хроматограмма не должна содержать пиков, одинаковых по времени выхода с пиками определяемых ЛАУ. В противном случае следует найти и устранить причину загрязнения.

15.6.9.1.3. По варианту 3 в колбу установки для отгонки помещают 400 см³ воды, не содержащей ЛАУ (см. 15.6.8.2.1), выполняют отгонку концентрата и АРП в соответствии с 15.6.9.3. Хроматограмма не должна содержать пиков, одинаковых по временам выхода с пиками определяемых ЛАУ. В противном случае следует найти и устранить причину загрязнения.

15.6.9.2. Выполнение измерений по вариантам 1 и 2

15.6.9.2.1. Флаконы полной вместимостью $(43 \pm 1) \text{ см}^3$ (или 21 см^3) с пробами воды (15.6.8.1) помещают в термостатируемую баню с температурой $(50 \pm 1) ^\circ\text{C}$ и выдерживают $(15,0 \pm 0,5)$ мин для установления равновесия. В течение этого времени флаконы не менее 4 раз энергично встряхивают. Если выполняют анализ серии проб, флаконы помещают в термостат поочередно так, чтобы время установления равновесия во всех флаконах было одинаковым $(15,0 \pm 0,5 \text{ мин})$.

15.6.9.2.2. При отборе и вводе равновесного пара с помощью предварительно подогретого шприца вводят иглу шприца во флакон, 3-4 раза заполняют шприц и выталкивают равновесный пар обратно во флакон, затем отбирают примерно 1 см^3 пара при работе с капиллярной колонкой и $2,2 \text{ см}^3$ – с набивной.

ВНИМАНИЕ! ИГЛА ШПРИЦА НЕ ДОЛЖНА КАСАТЬСЯ ПРОБЫ ВОДЫ.

При работе с капиллярной колонкой непосредственно перед вводом иглы в испаритель устанавливают поршень на деление 600 мм^3 , вводят пробу в испаритель хроматографа и записывают хроматограмму. При использовании флаконов вместимостью $(43 \pm 1) \text{ см}^3$ деление потока устанавливают в пределах от 1:1 до 1:3 для колонок с толщиной пленки неподвижной фазы от 3 до 5 мкм и от 1:2 до 1:4 с толщиной пленки неподвижной фазы от 0,25 до 0,52 мкм; при вместимости флакона 21 см^3 деление потока устанавливают соответственно от 1:1 до 1:2 и от 1:2 до 1:3.

При работе с набивной колонкой объем вводимой пробы составляет $2,0 \text{ см}^3$.

15.6.9.2.3. При использовании ДРП отбор и ввод аликвоты пара осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации. При этом, в зависимости от размера петли, устанавливают такое деление потока, чтобы объем пара, попадающий в капиллярную колонку, был от 100 до 200 мм^3 при выполнении измерений по варианту 1 и от 60 до 150 мм^3 по варианту 2 в зависимости от толщины неподвижной фазы колонки.

15.6.9.2.4. Одновременно с анализом проб воды выполняют анализ градуировочных образцов (см. 15.6.8.8.1) во флаконах такой же вместимости и в аналогичных условиях.

15.6.9.2.5. Если высота того или иного пика на хроматограмме пробы более, чем на 40 % превышает высоту пика на хроматограмме градуировочного образца № 1, то из другого флакона в испаритель

хроматографа вводят меньшую аликвоту равновесного пара (от 0,1 до 0,3 см³ в капиллярную колонку и от 0,4 до 1,0 см³ – в набивную); разницу в объемах аликвот учитывают при расчете результатов измерений.

15.6.9.2.6. Если величина того или иного пика на хроматограмме превышает верхний предел детектирования, то увеличивают деление потока так, чтобы высота пика оказалась в пределах диапазона детектирования. При изменении деления потока необходимо одновременно выполнить анализ градуировочных образцов с более высокой концентрацией ЛАУ.

15.6.9.3. Выполнение измерений по варианту 3

15.6.9.3.1. Перед началом работы установку для отгонки (см. 15.6.3.1.32) промывают водой, не содержащей ЛАУ. К выходной трубке алонжа пристыковывают трубку из фторопласта длиной от 15 до 17 см.

15.6.9.3.2. При отборе аликвоты пробы для отгонки из транспортной склянки температура пробы не должна быть выше ее температуры при отборе из водного объекта (предпочтительно, чтобы она была ниже примерно на 3 °С). Цилиндром вместимостью 500 см³ отбирают по 400 см³ воды, переливают её в две колбы для отгонки и немедленно соединяют элементы установок для отгонки ЛАУ. В градуированную пробирку для сбора концентрата вносят 2 см³ воды, не содержащей ЛАУ, помещают её в стакан вместимостью 100 см³ с измельченным льдом и погружают фторопластовую трубку алонжа в пробирку практически до дна для создания гидрозатвора. Включают колбонагреватель и отгоняют пробу до тех пор, пока объем дистиллята в пробирке (вместе с добавленными 2 см³ воды) составит 15 см³. По мере увеличения объема отгона опускают пробирку так, чтобы трубка была погружена в отгон не более чем на 2 см³.

15.6.9.3.3. Пробирку с концентратом ЛАУ закрывают пробкой и осторожно перемешивают. Отбирают градуированной пипеткой вместимостью 10 см³ дважды по 7 см³ концентрата, переносят во флаконы полной вместимостью (13±1) см³, куда заранее помещают 2 г сульфата натрия, герметизируют флакон, помещают в термостат и выполняют анализ равновесного пара (см. 15.6.9.2.2, 15.6.9.2.3).

При использовании флаконов полной вместимостью 21 см³, во флакон, содержащий 3 г сульфата натрия, помещают 10 см³ отгона.

15.6.9.3.4. Одновременно с анализом проб воды выполняют анализ градуировочных образцов (см. 15.6.8.8.2) с предварительной отгонкой, во флаконах такой же вместимости и в аналогичных условиях.

15.6.9.4. Мешающие влияния и их устранение

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

При работе с ПИД мешающее влияние могут оказывать летучие алифатические и некоторые хлорзамещенные углеводороды. На колонке НР-5 длиной 30 м, диаметром 0,53 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 5 мкм не разделяются следующие компоненты: п- и м-ксилол, стирол и о-ксилол, бензол и трихлорэтилен, хлортолуол и пропилбензол. Полное разделение определяемых веществ осуществляется на колонке с фазой FFAP. При возникновении сомнений в однозначной идентификации ЛАУ следует провести измерения на колонке с фазой, имеющей другую полярность. Идентифицированными ЛАУ считаются в том случае, когда время их удерживания на обеих фазах соответствует градуировочному образцу.

15.6.10. Обработка результатов измерений

15.6.10.1. Расчет массовой концентрации ЛАУ в пробах воды осуществляют по соотношению высот или площадей пиков на хроматограмме пробы и градуировочного образца, при этом в качестве градуировочного образца следует выбирать такой, высота пика ЛАУ на хроматограмме которого наиболее близка к высоте соответствующего пика на хроматограмме пробы. Если высоты пиков разных ЛАУ на хроматограмме пробы несопоставимы, для расчетов используют от 2 до 5 градуировочных образцов.

15.6.10.2. Массовую концентрацию ЛАУ, X , мкг/дм³, в пробе анализируемой воды рассчитывают по формулам

$$X = \frac{C_o \cdot h_x}{h_{гр}}, \quad (15.20)$$

$$X = \frac{C_o \cdot S_x}{S_{гр}}, \quad (15.21)$$

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

- обработке сигнала);
- $h_{гр}$ – высота хроматографического пика ЛАУ на хроматограмме градуировочного образца, мм (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);
- S_x – площадь хроматографического пика ЛАУ на хроматограмме анализируемой пробы, мм² (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ·с или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);
- $S_{гр}$ – площадь хроматографического пика ЛАУ на хроматограмме градуировочного образца, мм² (при регистрации аналитического сигнала на самописце), мВ·с или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала).

15.6.11. Оформление результатов измерений

15.6.11.1. Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{),} \quad (15.22)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$), мкг/дм³; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 15.6.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации ЛАУ (см. таблицы 15.21, 15.22, 15.23), мкг/дм³.

15.6.11.2. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

15.6.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

15.6.12.1. Общие положения

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

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

15.6.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

15.6.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

15.6.12.2.1. См. 2.5.2.1, часть 1.

15.6.12.2.2. См. 15.3.12.2.2.

15.6.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

15.6.12.3.1. При необходимости выполнения оперативного контроля погрешности предусматривается отбор двойной пробы, одну из которых анализируют согласно 15.6.9.2 – 15.6.9.3 без добавки, во вторую пробу вводится добавка ЛАУ. Для вариантов 1, 2 на месте отбора проб, сразу же после помещения пробы во флаконы, вводят по 8 мм³ градуировочного раствора № 3 и немедленно герметизируют флакон. По варианту 3 вводят 8 мм³ градуировочного раствора № 3 или № 4 перед отгонкой. Если ЛАУ в пробе не обнаружены, для добавки используют градуировочный раствор № 6.

15.6.12.3.2. См. 2.5.2.5, часть 1.

15.6.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

16. Пестициды

16.1. Общая характеристика

Термин «пестициды» обозначает, в целом, средства защиты культурных растений от вредителей, болезней, сорной растительности и т.д.; к ним также относят регуляторы роста растений. В химическом отношении пестициды весьма разнообразны (таблица 16.1). По ряду особенностей химической структуры их часто объединяют в группы, например, хлорорганические, фосфорорганические, триазиновые пестициды, тиокарбаматы и др.

По назначению пестициды, широко используемые в сельском хозяйстве, подразделяются на следующие основные группы [42]:

- инсектициды – средства для борьбы с вредными насекомыми;
- акарициды – средства для борьбы с клещами;
- нематоциды – средства для борьбы с круглыми червями (нематодами);
- фунгициды – средства для борьбы с болезнями и фитопатогенными грибами-возбудителями заболеваний растений;
- бактерициды – средства для борьбы с возбудителями бактериальных болезней;
- гербициды – средства для борьбы с сорной растительностью в посевах различных культур;
- регуляторы роста растений – химические средства стимулирования и торможения (ретарданты) роста растений.

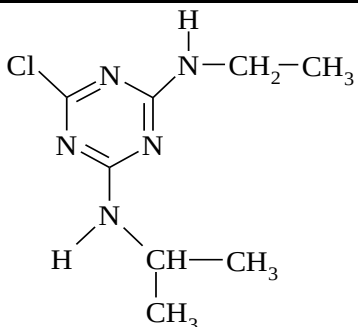
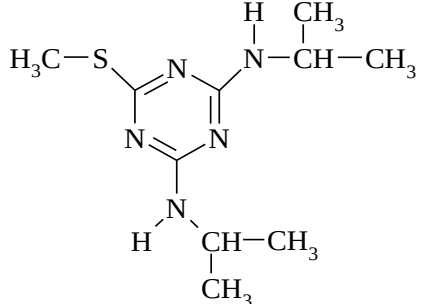
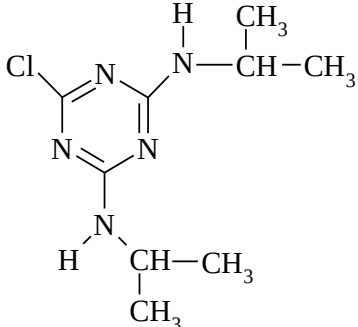
Существуют и другие, более специализированные, группы пестицидов.

Значительные объемы производства и применения пестицидов в агрохимической практике обуславливают поступление этих пестицидов в водные объекты как со сточными водами производящих их предприятий, так и с ливневым стоком с сельскохозяйственных угодий, с грунтовыми водами, из оросительных систем и через атмосферу (с атмосферными осадками или непосредственно за счет воздушного переноса). Большая часть пестицидов относится к ксенобиотикам, их присутствие в объектах окружающей среды, в том числе в водных объектах, жестко нормируется (таблица 16.2) [9, 10, 12, 43]. Величины ПДК или ОДУ, в первую очередь, обусловлены персистентностью (устойчивостью) пестицидов, их способностью накапливаться в окружающей среде, продуктах питания, тканях живых организмов, а также прису-

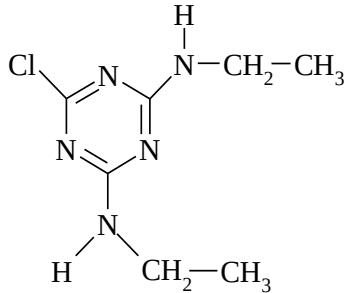
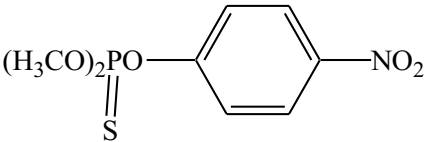
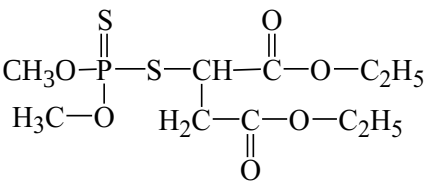
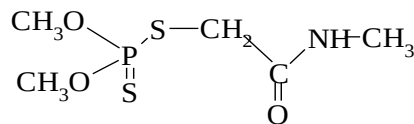
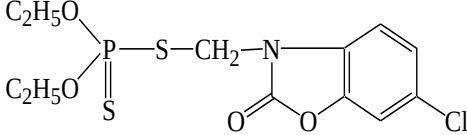
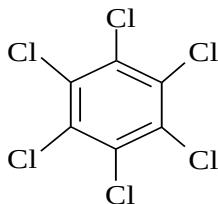
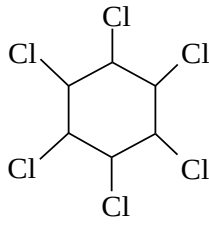
щими им свойствами (токсичностью для гидробионтов и полезных насекомых, канцерогенностью, мутагенностью и т.п.). Наиболее опасные в этом отношении хлорорганические пестициды (альдрин, гептахлор и его эпоксипроизводное, гексахлорбензол, ДДТ, ГХЦГ, дильдрин и др.) запрещены к производству и применению во многих странах, в том числе в России.

Таблица 16.1

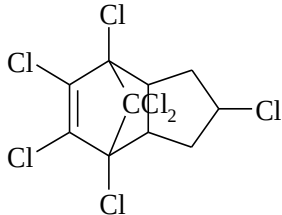
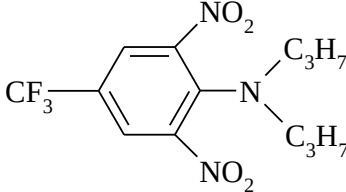
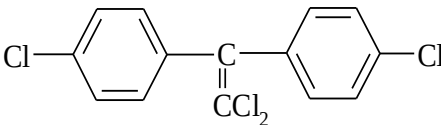
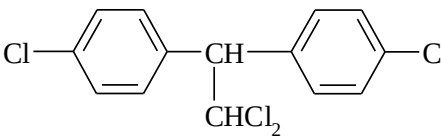
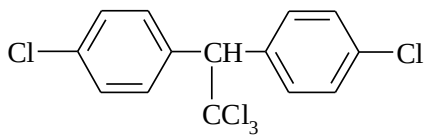
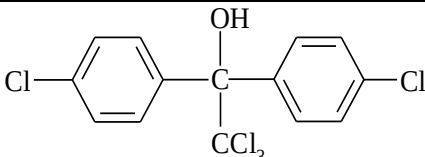
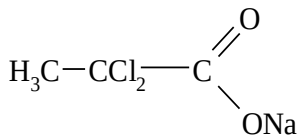
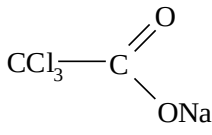
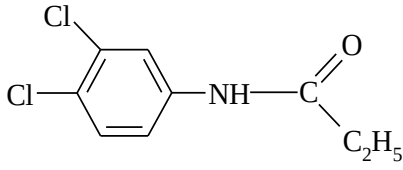
Краткая информация о составе, строении и назначении некоторых пестицидов

Наименование пестицида и его назначение	Синонимы, торговые названия	Химическое название	Структурная формула
Атразин (гербицид)	Гезаприм, атрекс, сайлазин, майазин, зеазин, приматол А, питезин, зеапос-10, олеогезаприм	2-Хлор-4-этиламино-6-изопропиламино-1,3,5-триазин	
Прометрин (гербицид)	Гезагارد, капарол, прометол К, мерказин, пропатрин, зиразин, селектин, сазин, триазин	6-Метилтио-2,4-бис(изопропиламино)-1,3,5-триазин	
Пропазин (гербицид)	Гезамил, гексамил, милогард, приматол-П, пробанил, сипразин, цекатекс	2-Хлор-4,6-бис(изопропиламино)-1,3,5-триазин	

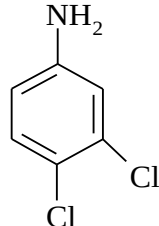
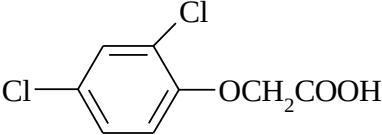
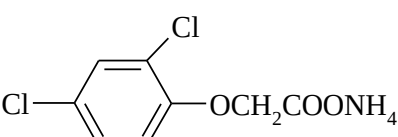
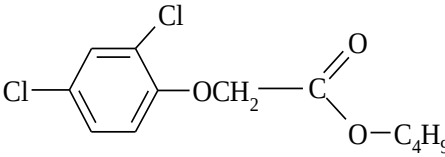
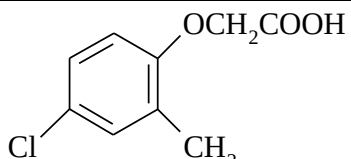
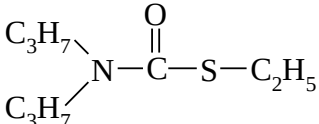
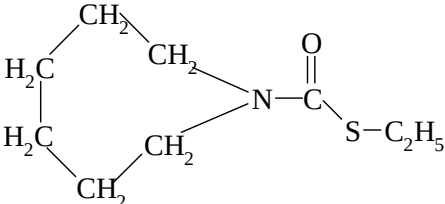
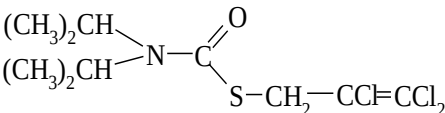
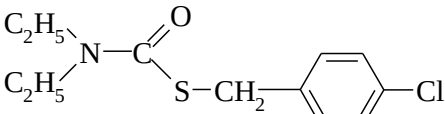
Продолжение таблицы 16.1

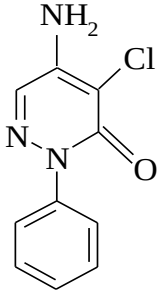
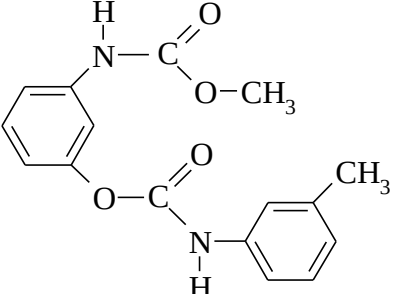
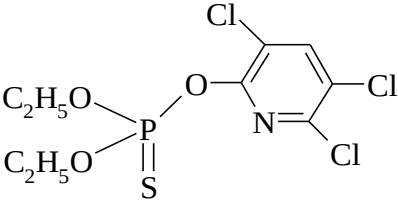
Симазин (гербицид)	Аквазин, гезатоп, бладекс, зеапур, приматол S, принцеп, гербекс, радокоп, саликол, тетразин	2-Хлор-4,6- бис(этиламино) -1,3,5-триазин	
Паратион-метил (инсектоакарицид)	Вофатокс, мета- фос, метацид, фо- лидол, паратаф, паратокс, пенкап- М, нитрокс	О,О-Диметил- О-(4-нитрофе- нил) тиофосфат	
Карбофос (инсектоакарицид)	Малатион, суми- токс, фостион, цитион, киперос, карбофорт, кеми- фос, фуфанон, эмматокс	О,О-Диметил- S-(1,2-бис- этоксикарбо- нилэтил) дитиофосфат	
Диметоат (инсектоакарицид)	Би-58, перфекти- он, рогор, рокси- он, фостион ММ, фосфамид, хема- тоат, цигон, дана- дим, дитрол	О,О-Диметил- S-(N-метил- карбамоилме- тил)дитио- фосфат	
Фозалон (инсектоакарицид)	Бензофосфат, зо- лон, кварк, руби- токс, азофен, за- лон, золан, форт	S-(6-Хлорбен- зоксазолон- 2-ил-3-метил)- О,О-диэтилди- тиофосфат	
Гексахлор- бензол (протрави- тель, фунги- цид)	Гекса ЦБ, аматин, антикар, бунт- карс, гексадин, набут, перхлор- бензол, саноцид, ХЦГ	1,2,3,4,5,6- Гексахлор- бензол	
Альфа- ГХЦГ	-	1,2,3,4,5,6- Гексахлорцик- логексан	
Бета-ГХЦГ	-		
Гамма- ГХЦГ (инсектоака- рицид)	Линдан, гамма- токс, бентокс-10, грантокс, нексин, ордакс, родакс, якутин		

Продолжение таблицы 16.1

Дигидрогептахлор (инсектоакарицид)	Бета-дигидрогептахлор, дилор, ди-хлор	3а,4,7,7а-Тетрагидро-4,7-метано-2,4,5,6,7,8,8-гептахлориндан	
Трифлуралин (гербицид)	Олитреф, трефлан, нитрофол, айвер, гербитреф, нитран, флюран	2,6-Динитро-4-(трифторметил)-N,N-дипропиланилин	
4,4'-ДДЕ	n,n'-ДДЕ	4,4'-Дихлордифенилдихлорэтилен	
4,4'-ДДД (инсектоакарицид)	n,n'-ДДД, ротан, ТДЕ	1,1-Дихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этан	
4,4'-ДДТ (инсектоакарицид)	n,n'-ДДТ, дикوفан, аэротокс, азотокс, гезалон, деовал, дериксол, неоцид, трикс, хлорфенатон	1,1,1-Трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этан	
Дикофол (инсектоакарицид)	Акарин, кельтан, хлорэтанол, акаратан, кетан, митиган, цекудифол	2,2,2-Трихлор-1,1-бис(4-хлорфенил)этанол-1	
Далапон-натрий (гербицид)	α,α-Дихлорпропионат натрия, аграпон, далапон, пропионат, радопон, адипон, юнипон	2,2-Дихлорпропионовой кислоты натриевая соль	
Трихлорацетат натрия (гербицид)	ТХАН, ТЦА, агромон, ТХА, ТХК, ТХУ, антипеж, базатокс, текал	Трихлоруксусной кислоты натриевая соль	
Пропанил (гербицид)	Пропанид, простар, рогью, суркопур, роог, синпран, синтран, стам, стрем, ДПА, ДПЛ	N-(3,4-Дихлорфенил)пропионамид; 3,4-дихлоранилид пропионовой кислоты	

Продолжение таблицы 16.1

3,4-Дихлоранилин	3,4-ДХА	3,4-Дихлоранилин	
2,4-Д (гербицид)	Аквалин, гедонал, полистимулин А-6, сутан	2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота	
2,4-Д, аминная (аммониевая) соль (гербицид)	Аминоксан, веедер, герсан, 2,4-ДА, дикамин, дипал, карнокс	2,4-Дихлорфеноксиуксусной кислоты аммонийная соль	
2,4-Д, бутиловый эфир (гербицид)	Бутамон, БЭ 2,4-Д, 2,4-Д БЭ, дикопур БЕ, октион, фенагон	2,4-Дихлорфеноксиуксусной кислоты бутиловый эфир	
МЦПА (гербицид)	2М-4Х, дикотекс, агроксон, амитен, кафпон, линтаплант, метаксон, никрезил, хедонал	2-Метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота	
Эптам (гербицид)	ЕРТК, ЭПТК, ализор, алирокс, ЭПТЦ, витокс, зеан	N,N-Дипропил-S-этилтиокарбамат	
Молинат (гербицид)	Ордрам, ялан, гаграм, оксонат, тиолент, фелан, шаккимол, ялур	N,N-Гексаметилен-S-этилтиокарбамат	
Триаллат (гербицид)	Авадекс ВВ, диптал, диптам, фар-го	N,N-Диизопропил-S-(2,3,3-трихлораллил)тиокарбамат	
Тиобенкарб (гербицид)	Сатурн, бентиокарб, болеро, болерс, рисан, сатунил	S-(4-Хлорбензил)-N,N-диэтилтиокарбамат	

Хлоридазон (гербицид)	Пиразон, пирамин, феназон, диазин, пирамин, хлоразон, ПЦА, алипур, бетаксон, бурекс	5-Амино-4-хлор-2-фенилпиридазин-3-(2Н)-он	
Фенмедифам (гербицид)	Бетанал, буретан, бурефен, кемифам, пистол, фендифам	О-[3-(Метоксикарбониламино)фенил]-N-(толил-3) карбамат	
Хлорпирифос (инсектоакарицид)	Дурсбан, хлорпирифос, пиринекс, сайрен, фосбан, эрадекс, лорсбан	О,О-Диэтил-О-(3,5,6-трихлорпиридил) тиофосфат	

Использование пестицидов в сельском хозяйстве и других областях дает столь большой экономический эффект, что отказаться от их применения в настоящее время практически невозможно. Более того, на основании экономических отчетов есть основания полагать, что оборот пестицидов в мире прирастает ежегодно примерно на 15 % (в долларовом исчислении) [40]. Этим обусловлена необходимость постоянного контроля остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды.

Из-за значительных объемов применения и негативного воздействия на окружающую среду большая часть пестицидов, методики определения которых приведены ниже, включены в приоритетный перечень пестицидов, подлежащих контролю в поверхностных водах. Некоторые из пестицидов (пропазин, бета-изомер ГХЦГ) являются приоритетными для контроля их содержания в почвах, но в ряде случаев возникает необходимость наблюдения за их содержанием и в природных водах.

Несмотря на значительное сокращение производства и применения хлорорганических пестицидов в последние десятилетия, они по-прежнему входят в приоритетный перечень, как весьма опасные для

Таблица 16.2.

ПДК (ОДУ) пестицидов в поверхностных водах суши

Пестицид	ПДК (ОДУ), мкг/дм ³		
	в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [10, 12]	для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение [9]	в воде водоёмов [43]
Атразин	500	5	2
Прометрин	3000	50	2
Пропазин	1000	Не установлена	2
Симазин	Отсутствие	2	Отсутствие
Паратион-метил	20	Отсутствие (0,03)	2
Карбофос	50	Отсутствие (0,01)	50
Диметоат	30	1	3
Фозалон	1	Отсутствие (0,01)	1
Гексахлорбензол	1	Не установлена	1 ^{ОДУ}
Альфа-ГХЦГ	20	Отсутствие (0,01)	2
Бета-ГХЦГ	20	Отсутствие (0,01)	2
Гамма-ГХЦГ	4 ^{ОДУ}	Отсутствие (0,01)	2
Дигидрогептахлор	100	0,5	40
Трифлуралин	1000	0,3	20
4,4'-ДДТ	100	Отсутствие (0,01)	100
Дикофол	20	Отсутствие (0,01)	10
Далапон-натрий	2000	3000	40
Трихлорацетат натрия	5000	40	Не установлена
Пропанил	Не установлена	0,3	100
3,4-ДХА	50	1	Не установлена
2,4-Д	100 ^{ОДУ}	Не установлена	0,2
2,4-Д, аммонийная и аминные соли	200	100	Не установлена
2,4-Д, натриевая соль	1000	600	Не установлена
2,4-Д, бутиловый эфир	500	4	0,2
МЦПА	250	20	3
Эптам	100	0,08	50
Молинат	70	0,7	70
Триаллат	Не установлена	0,4	30
Тиобенкарб	Не установлена	0,2	Не установлена
Хлоридазон	2000	100	10
Фенмедифам	2000	0,1	50
Хлорпирифос	Не установлена	Отсутствие (0,01)	2

окружающей среды и человека вещества, характеризующиеся устойчивостью и способностью к накоплению в донных отложениях, почвах, тканях растений и животных. Например, фактор бионакопления хлорорганических пестицидов в тканях гидробионтов достигает вели-

чин от 10000 до 100000, в то время как относительно безопасным считается фактор бионакопления менее 700 [44].

Далапон-натрий и трихлорацетат натрия широко применяются в агрохимической практике для борьбы с сорной растительностью на полях, но часто эти гербициды непосредственно вносят в водные объекты для уничтожения сорняков на мелиоративных системах и открытых каналах коллекторно-дренажной сети. Высокая растворимость далапон-натрия и трихлорацетата натрия в воде способствует их быстрой миграции в природных водах, а также вымыванию в более глубокие слои почвы, маскируя тем самым процессы разложения [45]. Хотя далапон-натрий и трихлорацетат натрия сравнительно малотоксичны и обладают способностью в поверхностных водах быстро (в течение нескольких суток) гидролизироваться, в приоритетный перечень пестицидов, подлежащих контролю в поверхностных водах, они включены из-за масштабов их применения.

Включенный в приоритетный перечень гербицид пропанил, относящийся к классу фениламинов, в окружающей среде малоустойчив и довольно быстро разлагается в воде и почве до 3,4-дихлоранилина. Последний по сравнению с пропанилом не менее токсичен, но при этом обладает значительно большей стойкостью. Он обнаруживается во всех элементах ландшафта в течение вегетационного периода и наиболее долго сохраняется в почве [46]. В почве и растениях из 3,4-дихлоранилина возможно образование высокотоксичного 3,3',4,4'-тетрахлоразобензола. Поэтому, наряду с определением гербицида пропанила, целесообразен контроль содержания в природных водах также и 3,4-дихлоранилина.

Значительными объёмами применения обусловлено включение в приоритетный перечень пестицидов, подлежащих контролю в объектах окружающей среды, гербицидов 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислот в виде натриевой, аммонийной, диметил- и диэтиламинной солей, а также в виде сложных эфиров (бутилового, этилгексилового, октилового). Соли и эфиры этих кислот сравнительно нестойки и довольно быстро разлагаются в воде и почве до свободных кислот. Например, изookтиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и её аминные соли превращаются в свободную кислоту за 10-15 суток, а бутиловый эфир – в течение суток. В форме свободных кислот 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная и 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислоты могут сохраняться в почве и в природной воде до 2-3 месяцев [47], поэтому для оценки загрязнения водных объектов их производными предпочтительным является кон-

троль содержания в воде собственно 2,4-дихлорфеноксиуксусной и 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислот.

Достаточно широко используются гербициды-тиокарбаматы, хлоридазон, фенмедифам, характеризующиеся сравнительно высокой устойчивостью в окружающей среде. Они сохраняются в почве от 3-4 недель (триаллат) до нескольких месяцев (эптам, молинат). Хлоридазон полностью разлагается в почве лишь в течение 25 недель [42].

Разложение пестицидов в водных объектах протекает под воздействием биотических (микроорганизмы, ферменты) и абиотических (гидролиз, химическое и фотохимическое окисление) факторов. Преобладание тех или иных факторов и скорость разложения зависят как от строения и свойств самих пестицидов, так и метеорологических условий (температура, интенсивность солнечного излучения и др.), типа экосистемы, населенности водного объекта, состава и свойств донных отложений [42]. Всё это должно учитываться при разработке программ мониторинга загрязнения водных объектов пестицидами. Персистентные гидрофобные пестициды (например, ДДТ, ГХЦГ и т.п.) крайне медленно разлагаются в окружающей среде, однако их концентрация в воде может быстро уменьшаться за счет предпочтительной сорбции на взвешенных веществах и донных отложениях. Мониторинг загрязнения водных объектов подобными пестицидами должен обязательно включать анализ донных отложений.

При разработке программ наблюдений за содержанием пестицидов в водных объектах должны также учитываться сроки их применения, пути миграции, устойчивость в водной среде, механизмы трансформации и получаемые при этом метаболиты.

16.2. Методы определения

Определение остаточных количеств пестицидов в поверхностных водах является непростой задачей, поскольку требуется определить крайне низкие концентрации искомых веществ на фоне сложной, многокомпонентной матрицы. Для выполнения подобных определений в наибольшей степени подходят высокочувствительные и информативные хроматографические методы, позволяющие идентифицировать и количественно определять пестициды в присутствии большого числа посторонних веществ [36, 40, 48-52].

Наиболее давно и широко для этой цели применяется газовая хроматография, но в последние годы все больше появляется методик,

использующих высокоэффективную жидкостную хроматографию, что связано, очевидно, со значительными успехами в совершенствовании жидкостных хроматографов, повышении чувствительности используемых детекторов, использовании высокоэффективных хроматографических колонок. Жидкостная хроматография незаменима при определении термически нестабильных веществ, либо сильно полярных, которые без дериватизации сложно определять с помощью газовой хроматографии, хотя по уровню детектируемых концентраций и надежности идентификации она несколько уступает газовой хроматографии. Методики на основе тонкослойной хроматографии в настоящее время используются все реже, прежде всего из-за их недостаточной чувствительности.

Хотя газовая и жидкостная хроматография позволяют детектировать в абсолютном выражении крайне малые количества веществ (порядка фемто- и пикограммов), из-за ограничений в объеме вводимой в хроматограф пробы этого недостаточно для прямого определения концентраций веществ на уровне нано- и микрограммов в кубическом дециметре. Поэтому одной из обязательных стадий анализа водной пробы является её концентрирование. В настоящее время, как и в прошлом, для этой цели наиболее широко используется жидкостная экстракция тем или иным не смешивающимся с водой растворителем, однако все больше появляется разработок, где для концентрирования применяют разные варианты так называемой «твердофазной экстракции» (т.е. сорбции определяемых соединений из большого объема воды на подходящем сорбенте с последующей их десорбцией небольшим количеством растворителя или нагреванием) [40, 51, 52]. Преимущества последней – исключение больших объемов органических растворителей, уменьшение трудозатрат на проведение концентрирования, некоторое снижение уровня загрязнения концентрата, исключение такого неприятного эффекта, как эмульгирование экстракта. Существуют и другие способы концентрирования – вымораживание, отгонка с водяным паром, соиспарение с парами растворителей [36, 49, 52], но используются они редко.

Как жидкостная, так и твердофазная экстракция не являются селективными способами выделения из воды тех или иных целевых веществ. Используя разные способы (подбор оптимального растворителя или их комбинации, изменение соотношения объёмов фаз, варьирование pH среды, использование подходящих сорбентов и др.), можно в большей или меньшей степени снизить количество соэкстрагирующихся веществ, но совсем их исключить невозможно. Поэтому

при выполнении анализа концентрата должны применяться и другие способы повышения селективности определения. Важное значение в этом отношении имеет использование селективных к определенным атомам или группировкам детекторов. Так, использование в газовой хроматографии ЭЗД значительно (на порядки) повышает чувствительность к веществам, имеющим в молекуле атомы галогенов, в меньшей степени он реагирует на молекулы веществ, имеющих сопряженные кратные связи или электроотрицательные группировки, такие как фенолы, сопряженные карбонильные соединения, нитрогруппы. При этом ЭЗД практически не реагирует на углеводороды и другие соединения, не имеющие сопряженных кратных связей. В таблице 16.3 для примера приведен порядок относительных показаний ЭЗД при измерении веществ различных классов [53]. Термоионный детектор (ТИД) селективен по отношению к веществам, содержащим в молекуле азот или фосфор, пламенно-фотометрический детектор используется при определении веществ, содержащих серу или фосфор. Показания ТИД для азотсодержащих соединений могут быть в 50-100 раз, а для фосфорсодержащих – в 500-1000 раз больше, чем для ПИД [53]. Разные типы детекторов используются и в жидкостных хроматографах – спектрофотометрический, детектор на диодной матрице, флуориметрический, кондуктометрический, электрохимический и др.

Кроме детектора на селективность определения могут влиять типы используемых хроматографических колонок, состав используемых неподвижных и подвижных фаз. В значительной степени повысила селективность газохроматографического определения замена набивных колонок на капиллярные, позволяющие разделить подавляющее большинство веществ, присутствующих в пробе [53]. Тем не менее, проблема однозначной идентификации пестицидов при выполнении хроматографических измерений остается актуальной.

Самым простым способом подтверждения идентификации того или иного вещества в газовой хроматографии является использование двух колонок с разной полярностью. В идеале подобное подтверждение должно проводиться каждый раз при обнаружении какого-либо пестицида при измерениях на основной колонке. В ряде случаев подтверждение идентификации возможно только с использованием дополнительных химических процедур, например, щелочное дегидрохлорирование или очистка экстракта на колонке с флоризилом при определении хлорорганических пестицидов в присутствии полихлорбифенилов, и.т.п. Весьма эффективным способом повышения досто-

верности идентификации веществ является одновременное использование двух различных детекторов при хроматографировании одной и той же пробы – например, электрозахватного и пламенно-ионизационного [36]. Зная относительную чувствительность этих детекторов к искомым веществам, можно сделать достаточно обоснованный вывод о присутствии или отсутствии их в пробе.

Таблица 16.3.

**Порядок величины сродства к электрону соединений,
относящихся к различным классам**

Класс соединений	Относительная величина сигнала детектора*
Алканы, алкены, алкины, простые ароматические углеводороды, алифатические простые эфиры, сложные эфиры, диены	0,1
Алифатические спирты, амины, кетоны, альдегиды, нитрилы, монофтор- и монохлорпроизводные	1
Енолы, оксалаты (эфиры щавелевой кислоты), монобром-, дихлор- и гексафторпроизводные	10
Хлорангидриды карбоновых кислот, ангидриды карбоновых кислот, барбитураты, талидомид, алкильные производные олова, гидроксихлорпроизводные	100
Моноиод-, дибром-, трихлоромононитропроизводные, пестициды, коричный альдегид	1000
1,2-Дикетоны, хиноны, эфиры фумаровой, пировиноградной кислот, дииод-, трибром-, полихлор-, динитропроизводные, ртутьорганические соединения	10000
* – относительно сигнала хлорбензола, принятого за 1	

Пренебрежение дополнительными процедурами, предназначенными для повышения надежности идентификации того или иного вещества, является серьезной ошибкой и может привести к получению недостоверной информации.

Наиболее надежным способом идентификации является использование масс-спектрометрического детектора. В настоящее время хроматографы, сопряженные с масс-спектрометром, выпускаются как газовые, так и жидкостные, но иногда возможность идентификации пестицидов ограничивается недостаточной чувствительностью этого детектора, кроме того не каждая лаборатория может приобрести и квалифицированно эксплуатировать хроматомасс-спектрометр [52].

При определении пестицидов, как и во всех других случаях определения следовых концентраций загрязняющих веществ, огромное значение приобретает чистота применяемых реактивов и посуды, используемой для отбора, хранения и анализа проб. При проведении

жидкостной экстракции обычно используют довольно большие объемы растворителей, которые затем концентрируют. Присутствие даже незначительных примесей в растворителе после его концентрирования может, с одной стороны, привести к существенному повышению фонового сигнала (особенно это заметно при использовании ЭЗД), с другой – к появлению на хроматограмме большого числа посторонних пиков. Наиболее распространенными в лабораторной практике загрязняющими веществами являются фталаты, широко используемые в качестве пластификаторов при изготовлении пластмасс. Из-за распространенности пластических материалов и изделий из них, фталаты присутствуют в воздухе практически любой лаборатории, откуда сорбируются на стенках лабораторной посуды, попадают в реагенты. Для получения достоверных результатов определения пестицидов необходим постоянный контроль чистоты реактивов и посуды, при необходимости – их очистка или замена.

Методики определения пестицидов, приведенные ниже, основаны на измерениях методом газовой хроматографии с предварительным выделением из воды и концентрированием путем жидкостной экстракции, за исключением методики определения далапон-натрия и трихлорацетата натрия, где используется концентрирование на ионообменной колонке. В некоторых из приведенных методик используются практически одинаковые процедуры выделения пестицидов из воды, что позволяет, например, в одном экстракте определять эптам, молинат, триаллат и тиобенкарб, паратион-метил, карбофос, фозалон, хлорпирифос, варьируя условия газохроматографического разделения и измерения.

В то же время, высокий коэффициент распределения хлорпирифоса между гексаном и водой позволяет применить для его извлечения из воды и концентрирования микроэкстракцию. Последняя имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с традиционным способом экстракции – исключительно малый объем растворителя (от 2 до 3 см³ гексана на 1 дм³ пробы), снижение требований к его чистоте, существенное уменьшение количества соэкстрагирующихся веществ, высокая степень концентрирования, которую еще можно увеличить незначительным упариванием экстракта, сокращение времени проведения анализа. В таком варианте определение хлорпирифоса может быть совмещено с определением хлорорганических пестицидов по варианту 2 соответствующей методики. В полученном экстракте определяют хлорпирифос, а затем (после очистки серной кислотой) – хлорорганические пестициды.

16.3. РД 52.24.410. Массовая концентрация пропазина, атразина, симазина, прометрина в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом

16.3.1. Область применения

16.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации триазиновых гербицидов – пропазина в диапазоне от 0,50 до 30,0 мкг/дм³, атразина, симазина и прометрина в диапазоне от 1,0 до 40,0 мкг/дм³ в пробах природных и очищенных сточных вод.

16.3.1.2. При анализе проб воды с массовой концентрацией триазиновых гербицидов, превышающей верхнюю границу указанного в 16.3.1.1 диапазона, допускается выполнение измерений при разбавлении экстракта в соответствии с 16.3.10.6.

16.3.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

16.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

16.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий выполнения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 16.4.

При выполнении измерений массовой концентрации гербицидов свыше 30,0 мкг/дм³ для пропазина, свыше 40,0 мкг/дм³ для атразина, симазина и прометрина после соответствующего разбавления экстракта погрешности измерения не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 16.4 зависимостям.

16.3.2.2. См. 15.3.2.2.

16.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

16.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

16.3.3.1.1. Хроматограф газовый типа Цвет-500, Цвет-800, Кри-

Таблица 16.4

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при определении гербицидов при принятой вероятности $P = 0,95$

Гербицид	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
Пропазин	От 0,50 до 5,0 включ. Св. 5,0 до 30,0 включ.	$0,01+0,046 \cdot X$ $-0,3+0,073 \cdot X$	$0,01+0,055 \cdot X$ $-0,2+0,088 \cdot X$	$0,01+0,044 \cdot X$ $-0,1+0,070 \cdot X$	$0,03+0,11 \cdot X$ $-0,3+0,18 \cdot X$
Атразин	От 1,0 до 40,0 включ.	$0,1+0,017 \cdot X$	$0,2+0,020 \cdot X$	$0,1+0,017 \cdot X$	$0,4+0,041 \cdot X$
Симазин	От 1,0 до 40,0 включ.	$0,1+0,036 \cdot X$	$0,1+0,043 \cdot X$	$0,1+0,035 \cdot X$	$0,2+0,086 \cdot X$
Прометрин	От 1,0 до 40,0 включ.	$0,050 \cdot X$	$0,070 \cdot X$	$0,050 \cdot X$	$0,13 \cdot X$

сталл 2000 М, Хроматэк-Кристалл 5000 или другого типа с термоионным (термоаэрозольным) детектором.

16.3.3.1.2. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с пределом взвешивания 200 г.

16.3.3.1.3. Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 – 2 шт.

16.3.3.1.4. ГСО состава раствора пропазина в ацетоне ГСО 7155-95, состава раствора атразина в ацетоне ГСО 7156-95, состава раствора прометрина в ацетоне ГСО 7313-96, состава раствора симазина в ацетоне ГСО 7157-95.

16.3.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см³ – 8 шт.

16.3.3.1.6. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 0,5 см³ – 7 шт.; 1 см³ – 8 шт.; 2 см³ – 8 шт.; 5 см³ – 2 шт.

16.3.3.1.7. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см³ – 8 шт.

16.3.3.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 2 шт.; 25 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

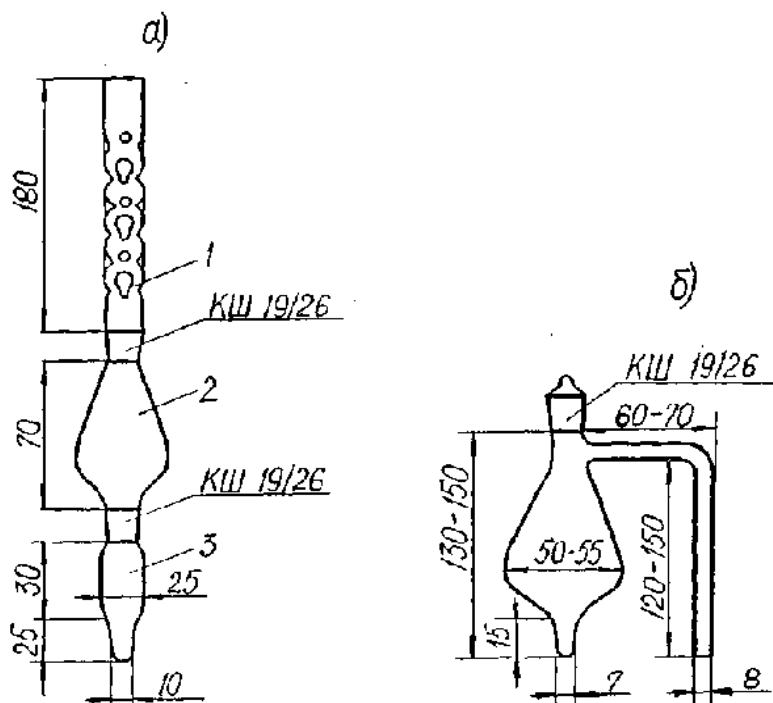
16.3.3.1.9. Пробирки градуированные исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 14/23 по ГОСТ 1770-74 с пришлифованными стеклянными пробками вместимостью 10 см³ – 6 шт.

16.3.3.1.10. Пробирки градуированные исполнения 1 (конические) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см^3 – 10 шт.

16.3.3.1.11. Колбы типа Кн исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 14/23 по ГОСТ 25336-82 с пришлифованными стеклянными пробками вместимостью $25\text{-}50\text{ см}^3$ – 6 шт.

16.3.3.1.12. Колбы типа Кн исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32 по ГОСТ 25336-82 с пришлифованными стеклянными пробками вместимостью 250 см^3 – 2 шт.

16.3.3.1.13. Устройства для концентрирования экстрактов: аппарат Кудерны-Даниша (рисунок 16.1 а), или колбы с Г-образным отводом (рисунок 16.1 б) вместимостью 100 см^3 – 4 шт., или испаритель ротационный любого типа.



а – аппарат Кудерны-Даниша (1 – дефлегматор; 2 – средняя часть аппарата; 3 – пробирка для сбора концентрата); б – колба с Г-образным отводом

Рис. 16.1. Устройства для концентрирования экстрактов

16.3.3.1.14. Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 см^3 – 6 шт.

16.3.3.1.15. Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 6 шт.

16.3.3.1.16. Стаканы типа Н исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см^3 – 2 шт.; 600 см^3 – 4 шт.

16.3.3.1.17. Выпарительная чашка № 5 по ГОСТ 9147-80 вместимостью

мостью 250 см³.

16.3.3.1.18. Колонки хроматографические стеклянные длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм – 2 шт.

16.3.3.1.19. Стаканчик для взвешивания СВ-24/10 (бюкс) по ГОСТ 25336-82.

16.3.3.1.20. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 или 250 мм по ГОСТ 25336-82.

16.3.3.1.21. Склянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82.

16.3.3.1.22. Пипетки Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 10 шт.

16.3.3.1.23. Шарик стеклянный диаметром 6-7 мм или стеклянная палочка диаметром 6-7 мм.

16.3.3.1.24. Стеклянные палочки диаметром 5-6 мм – 4 шт.

16.3.3.1.25. Посуда стеклянная для отбора проб и хранения растворов вместимостью 50, 250, 1000 см³.

16.3.3.1.26. Ложки фарфоровые по ГОСТ 9147-80: № 1 – 1 шт.; № 2 – 1 шт.

16.3.3.1.27. Генератор чистого водорода ГВЧ-12К по ЖНЛК 2.000.010.ОТУ или ГВЧ-6 по ЖНЛК 2.000.017.0 ТУ.

16.3.3.1.28. Воздушный компрессор или воздух газообразный по ГОСТ 24484-80.

16.3.3.1.29. Микрокомпрессор аквариумный любого типа.

16.3.3.1.30. Насос вакуумный любого типа.

16.3.3.1.31. Центрифуга настольная ОПн-3 с ротором-крестовиной по ТУ 5.375-4260-76 или аналогичного типа со скоростью вращения до 3000 об/мин.

16.3.3.1.32. Плитки электрические по ГОСТ 14919-83 с закрытой спиралью и с регулируемой мощностью нагрева.

16.3.3.1.33. Бани водяные.

16.3.3.1.34. Муфельная печь любого типа с диапазоном температур от 400° С.

16.3.3.1.35. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

16.3.3.1.36. Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 16.3.3.1.

16.3.3.2. Реактивы и материалы

16.3.3.2.1. Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super)

или Хромосорб W-HP (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы Карбовакс 20М.

16.3.3.2.2. Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы Апиэзон L.

16.3.3.2.3. н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х.ч.

16.3.3.2.4. Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

16.3.3.2.5. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

16.3.3.2.6. Натрий сернокислый (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

16.3.3.2.7. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

16.3.3.2.8. Хлороформ (трихлорметан) по ТУ 2631-066-44493179-01, х.ч.

16.3.3.2.9. Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

16.3.3.2.10. Азот нулевой марки «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный особой чистоты 1-й сорт по ГОСТ 9293-74.

16.3.3.2.11. Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

16.3.3.2.12. Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

16.3.3.2.13. Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5-6 мм.

16.3.3.2.14. Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

16.3.3.2.15. Фольга алюминиевая.

16.3.3.2.16. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 16.3.3.2.

16.3.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации триазиновых гербицидов основано на их извлечении хлороформом из предварительно очищенной гексаном пробы воды и последующем анализе экстракта методом газовой хроматографии с азотселективным (термоионным или термоаэрозольным) детектором.

Идентификацию определяемых пестицидов проводят по временам удерживания. Количественный расчёт концентрации определяемых пестицидов проводят по высотам (площадям) их хроматографи-

ческих пиков на хроматограммах градуировочных растворов и экстрактов проб воды.

16.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

16.3.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации триазиновых гербицидов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

16.3.5.2. По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2, 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

16.3.5.3. См. 15.3.5.3.

16.3.5.4. Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. Оператор, выполняющий измерения, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с триазиновыми гербицидами.

16.3.5.5. См. 15.3.5.5.

16.3.5.6. Градуировочные растворы и экстракты гербицидов, а также сливы органических растворителей собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам.

16.3.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 2 лет, владеющие техникой газохроматографического анализа и освоившие методику.

16.3.7. Условия выполнения измерений

См. 15.3.7.

16.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации гербицидов производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Из пробоотборного устройства пробу переносят в стек-

лянные бутылки вместимостью 1 дм³ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой корковыми или полиэтиленовыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается. Пробы не фильтруют.

Пробы воды, предназначенные для определения триазиновых гербицидов, допустимо хранить в темном прохладном месте не более 24 ч после отбора. Осушенные безводным сульфатом натрия экстракты в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре от 5 °С до 7 °С не более 4 сут.

16.3.9. Подготовка к выполнению измерений

16.3.9.1. Приготовление растворов и реактивов

16.3.9.1.1. Сульфат натрия, безводный

Сульфат натрия, предназначенный для осушения экстрактов, прокалывают в фарфоровой чашке в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 8 ч.

Прокаленный сульфат натрия помещают в колбу с притёртой пробкой, промывают 3 раза декантацией гексаном, оставляют на несколько минут в вытяжном шкафу для испарения основной части гексана, а затем сушат в сушильном шкафу при температуре 90 °С. После этого сульфат натрия двукратно промывают хлороформом, затем заливают хлороформ (уровень хлороформа должен быть на 2 см выше уровня сульфата натрия) и оставляют на 12 ч, периодически помешивая смесь. После этого хлороформ декантируют и промывают сульфат натрия 3 раза новыми порциями хлороформа. После декантации и испарения основной части хлороформа в вытяжном шкафу сушат сульфат натрия в сушильном шкафу сначала при температуре 80 °С до сыпучего состояния, а затем 5 ч при температуре от 130 °С до 150 °С. Очищенный сульфат натрия хранят в колбе с притертой пробкой в эксикаторе и используют для осушения хлороформных экстрактов.

16.3.9.1.2. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

Растворяют 8 г гидроксида натрия в 200 см³ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

16.3.9.1.3. Раствор соляной кислоты, 1:1

Для приготовления раствора смешивают равные объёмы концентрированной соляной кислоты и дистиллированной воды.

16.3.9.1.4. Дистиллированная вода, очищенная гексаном

В делительную воронку помещают 500 см³ дистиллированной воды, добавляют 20 см³ гексана и экстрагируют в течение 2 мин. По-

сле расслаивания фаз воду сливают в чистую склянку. Используют в течение рабочего дня.

16.3.9.2. Приготовление градуировочных растворов

16.3.9.2.1. Градуировочные растворы гербицидов готовят из ГСО, используя в качестве растворителя ацетон.

16.3.9.2.2. Для приготовления рабочих растворов гербицидов с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 вскрывают ампулу ГСО и ее содержимое переносят в сухую чистую градуированную пробирку. Отбирают $5,0 \text{ см}^3$ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой и переносят его в мерную колбу вместимостью 50 см^3 . Доводят объем в колбе до метки ацетоном и перемешивают. Растворы хранят в герметично закрытых флаконах в холодильнике не более 6 мес.

16.3.9.2.3. Для приготовления рабочих растворов гербицидов с массовой концентрацией $10,0 \text{ мкг/см}^3$ пипеткой с одной отметкой отбирают $5,0 \text{ см}^3$ рабочего раствора с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 , помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , доводят до метки ацетоном и перемешивают. Растворы хранят в герметично закрытых флаконах в холодильнике не более 3 мес.

Процедура приготовления рабочих растворов одинакова для всех гербицидов.

16.3.9.2.4. Градуировочные растворы гербицидов готовят в градуированных пробирках с притертыми пробками вместимостью 10 см^3 , отмеряя градуированными пипетками вместимостью $0,5$, 1 и 2 см^3 указанные в таблице 16.5 объёмы рабочих растворов соответствующих концентраций и помещая их в одну и ту же пробирку. Объём смеси доводят ацетоном до $10,0 \text{ см}^3$. Приписываемое каждому гербициду значение массовой концентрации в смеси приведено в таблице 16.5. Градуировочные растворы гербицидов хранят в холодильнике в плотно закрытых склянках не более 1 мес.

16.3.9.3. Подготовка хроматографической колонки

16.3.9.3.1. Для заполнения хроматографической колонки готовят смесь носителей с неподвижными фазами Карбовакс 20М и Аписзон L. Носители одного и того же типа и зернения с указанными фазами помещают в бюкс в соотношении 1:1,5 по объему и тщательно перемешивают, вращая бюкс.

16.3.9.3.2. Стеклообразную хроматографическую колонку с внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м промывают последовательно аце-

тоном и гексаном, сушат при температуре от 110 °С до 120 °С в сушильном шкафу и заполняют смесью носителей (16.3.9.3.1).

Таблица 16.5

Градуировочные растворы триазиновых гербицидов

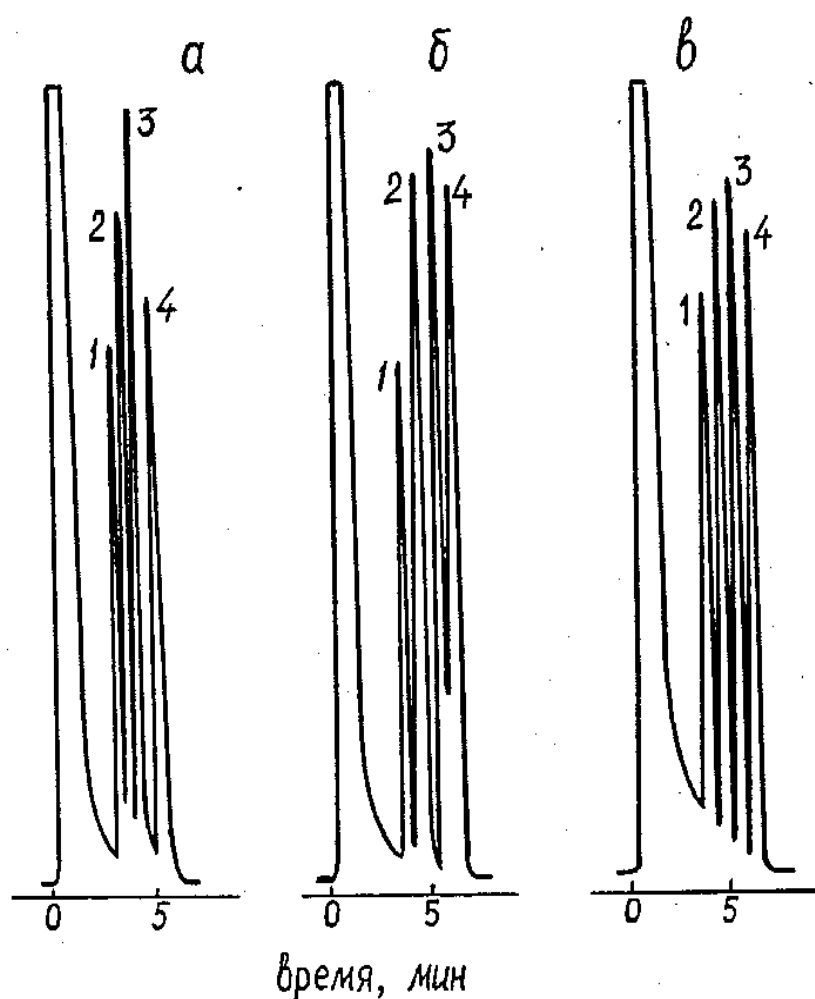
Номер градуировочного раствора	Состав градуировочного раствора	Концентрация рабочего раствора гербицида, мкг/см ³	Объем рабочего раствора гербицида, вносимый в пробирку, см ³	Массовая концентрация гербицида в градуировочном растворе, мкг/см ³
1	Пропазин	10	0,25	0,25
	Атразин	10	0,50	0,50
	Симазин	10	0,50	0,50
	Прометрин	10	0,50	0,50
2	Пропазин	10	0,50	0,50
	Атразин	10	1,0	1,0
	Симазин	10	1,0	1,0
	Прометрин	10	1,0	1,0
3	Пропазин	10	1,0	1,0
	Атразин	10	2,0	2,0
	Симазин	10	2,0	2,0
	Прометрин	10	2,0	2,0
4	Пропазин	100	0,25	2,5
	Атразин	100	0,50	5,0
	Симазин	100	0,50	5,0
	Прометрин	100	0,50	5,0
5	Пропазин	100	0,50	5,0
	Атразин	100	1,0	10
	Симазин	100	1,0	10
	Прометрин	100	1,0	10
6	Пропазин	100	1,5	15
	Атразин	100	2,0	20
	Симазин	100	2,0	20
	Прометрин	100	2,0	20

Для заполнения хроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном и гексаном стекловолокна и присоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым концом при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азо-

та через колонку от 35 до 45 см³/мин, выдерживают колонку при температуре от 60 °С до 70 °С в течение 30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью от 2 до 3 град/мин до 240 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8 ч.

Необходимо учитывать, что соотношение носителей с неподвижными фазами Апиэзон L и Карбовакс 20М в их смеси, равное 1,5:1, дано как примерное. Для разных партий хроматографических материалов оно может изменяться в пределах от 1,4:1 до 1,6:1, что должно быть установлено экспериментально. При оптимальном соотношении неподвижных фаз пропазин, атразин, симазин и прометрин разделяются полностью, как показано на рисунке 16.2 (в).



1

а – при повышенном содержании Апиэзона L; б – при повышенном содержании Карбовакса 20М; в – при оптимальном соотношении неподвижных фаз Апиэзон L-Карбовакс 20М
1 – пропазин; 2 – атразин; 3 – симазин; 4 – прометрин

Рис. 16.2. Хроматограммы градуировочного раствора

При неоптимальном составе смеси эффективность разделения триазиновых гербицидов снижается (см. рисунок 16.2 а, б). В этом случае добавлением в смесь небольших количеств носителя с той или иной фазой добиваются эффективного разделения.

16.3.9.4. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования колонки ее подсоединяют к детектору, устанавливают расход газа-носителя (азот) через колонку от 35 до 45 см³/мин и проверяют герметичность соединений.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. После выхода прибора на рабочий режим вводят несколько раз по 5 мм³ градуировочных растворов гербицидов и проверяют эффективность их разделения.

16.3.9.5. Приготовление фильтра для очистки воздуха

Используемый для упаривания экстрактов воздух необходимо очищать, пропуская через фильтр с активным углем. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов типа СПТ. Входной и выходной отростки склянки заполняют медицинской ватой (входной толщиной 2 см, выходной – около 4 см), наполняют склянку активным углем и закрывают пробкой. При этом выходную часть склянки наполняют активным углем так, чтобы его уровень не доходил до выходного отростка примерно на 3–4 см. После этого входной отросток склянки соединяют с аквариумным микрокомпрессором, а на выходной отросток надевают трубку из силиконовой резины. В другой конец трубки вставляют стеклянную пипетку Пастера. Струя очищенного воздуха, поступающего из пипетки при включении микрокомпрессора, используется для упаривания экстрактов.

16.3.10. Выполнение измерений

16.3.10.1. Холостое измерение

Холостое измерение проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты применяемых реактивов и материалов.

Для выполнения холостого измерения берут 500 см³ дистиллированной воды, очищенной гексаном, тот же объем растворителя, который расходуется на экстракцию одной пробы воды, и проводят по-

следовательно все операции анализа.

Если пики на хроматограмме холостого опыта совпадают по временам удерживания хотя бы с одним пиком какого-либо из определяемых пестицидов, то необходимо путём постадийного исследования установить, какой из реактивов загрязнён, и провести его очистку или заменить этим же реактивом, но из другой партии.

16.3.10.2. Очистка проб воды гексаном

Нефильтрованную пробу воды тщательно перемешивают, отмеряют цилиндром 500 см³ воды и переносят ее в делительную воронку вместимостью 1000 см³. Подкисляют раствором соляной кислоты до pH 3 по универсальной индикаторной бумаге, вносят 20 см³ гексана и выполняют экстракцию, встряхивая пробу в течение 3 мин. Оставляют пробу для расслаивания на 30 мин. Затем водную фазу переносят либо в другую чистую делительную воронку, либо в химический стакан вместимостью 1000 см³, а гексановый экстракт отбрасывают. Если пробу перенесли в стакан, то делительную воронку ополаскивают ацетоном дважды по 15 см³, ацетон отбрасывают, а пробу из стакана возвращают в делительную воронку.

16.3.10.3. Извлечение триазиновых гербицидов

Очищенную гексаном пробу воды подщелачивают раствором гидроксида натрия до pH 8 по универсальной индикаторной бумаге. Добавляют мерным цилиндром 6 см³ хлороформа и интенсивно экстрагируют пробу в течение 3 мин. Дают смеси в делительной воронке расслоиться в течение 15-30 мин. Хлороформный экстракт переносят в центрифужную пробирку вместимостью 10 см³ и накрывают алюминиевой фольгой, промытой ацетоном. К пробе воды в делительной воронке добавляют ещё 5 см³ хлороформа и повторяют экстракцию. Второй экстракт переносят в ту же центрифужную пробирку.

Пробирку с объединённым хлороформным экстрактом центрифугируют в течение 5 мин при скорости 3000 об/мин. Выделившийся при центрифугировании слой воды (сверху) удаляют из пробирки с помощью пипетки-капельницы (пипетка Пастера, на которую надет отрезок силиконовой трубки длиной от 7 до 8 см, заглушенный с другого конца стеклянным шариком или кусочком стеклянной палочки) и отбрасывают. Необходимо следить за тем, чтобы при удалении водного слоя не захватить пипеткой хлороформный экстракт.

В воронку на подложку из промытой гексаном и хлороформом ваты помещают 5 г очищенного безводного сульфата натрия. Промы-

вают слой сульфата натрия 4 см^3 хлороформа, отбрасывая проходящий через воронку хлороформ.

Через подготовленный таким образом слой сульфата натрия фильтруют отцентрифугированный экстракт. Центрифужную пробирку, в которой находился экстракт, обмывают изнутри дважды хлороформом объёмами по $2,0\text{ см}^3$. Промывные порции хлороформа фильтруют через тот же слой сульфата натрия, который затем еще промывают 2 см^3 хлороформа.

Весь фильтрат собирают в аппарат Кудерны-Даниша. Если экстракт необходимо оставить на хранение, то фильтрат собирают в колбу с притертой пробкой.

16.3.10.4. Концентрирование экстракта

К аппарату Кудерны-Даниша, содержащему полученный хлороформный экстракт, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре от $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости – защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном).

Экстракт упаривают в этих условиях до объема, примерно, $0,5\text{ см}^3$.

Удаление растворителя длится около 30 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе. Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают 3 см^3 хлороформа и отсоединяют пробирку с концентратом. После отсоединения пробирки её содержимое упаривают досуха струей азота или очищенного воздуха.

Сухой остаток растворяют в ацетоне, приливая последний в пробирку аппарата Кудерны-Даниша по её стенкам, обмывая их. Объем ацетонового раствора сухого остатка доводят до $1,0\text{ см}^3$ добавлением по каплям ацетона или подпариванием струей азота или воздуха. Если фильтрат хлороформного экстракта собирали в колбу с притёртой пробкой, то после перенесения содержимого колбы в аппарат Кудерны-Даниша колбу ополаскивают дважды хлороформом объёмами по 3 см^3 , промывные порции хлороформа также помещают в аппарат Кудерны-Даниша и осуществляют концентрирование.

Вместо аппарата Кудерны-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом на водяной бане с температурой $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ под струей очищенного воздуха или азота или с помощью ротационного испарителя (температура бани $35\text{ }^{\circ}\text{C}$). В этом случае экстракт упаривают примерно до 1 см^3 , упаренный экстракт с

помощью чистой и сухой пипетки-капельницы переносят в градуированную пробирку вместимостью 5 см³, ополаскивая колбу, в которой упаривался экстракт, 2 см³ хлороформа. После этого содержимое пробирки упаривают досуха под струей азота или очищенного воздуха. Во избежание конденсации паров воды в пробирке, необходимо следить, чтобы хлороформ при упаривании не охлаждался слишком сильно. После упаривания растворяют остаток в 1,0 см³ ацетона.

16.3.10.5. Хроматографирование экстрактов

16.3.10.5.1. Условия хроматографического анализа следует устанавливать свои для каждого конкретного хроматографа, исходя из рекомендаций ниже:

- температура испарителя.....от 230 °С до 240 °С;
- температура колонки.....от 220 °С до 240 °С;
- расход азота через колонку.....от 35 до 50 см³/мин;
- температура детектора и солевого источника, расход азота на поддув детектора и соотношение расходов водорода и воздуха в соответствии с руководством по эксплуатации используемого хроматографа;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца)..... 240 мм³/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе в зависимости от определяемых концентраций;
- объемы вводимых в хроматограф аликвот градуировочных растворов и проб должны быть одинаковы.

16.3.10.5.2. После выхода хроматографа на рабочий режим в испаритель хроматографа вводят от 4 до 5 мм³ того или иного градуировочного раствора, содержащего смесь пропазина, атразина, симазина, прометрина, и записывают хроматограмму. Устанавливают времена удерживания гербицидов по результатам 3 хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом анализа проб.

Затем в испаритель хроматографа вводят аликвоту (5 мм³) ацетонового раствора пробы, полученного согласно 16.3.10.4. Пропазин, атразин, симазин, прометрин идентифицируют, сравнивая их времена удерживания на хроматограмме градуировочного раствора со временами удерживания соответствующих пиков на хроматограммах проб.

При выполнении измерений следует выбирать такие градуировочные растворы, в которых концентрации триазиновых гербицидов наиболее близки к их концентрациям в ацетоновых растворах проб.

Если концентрация одного или нескольких гербицидов в ацетоновом растворе пробы превышает их концентрацию в градуировочном растворе №6, следует повторить хроматографирование, разбавив ацетоновый раствор в соответствующее число раз.

16.3.10.6. Определение коэффициента, учитывающего потери триазиновых гербицидов

В процессе проведения процедуры анализа проб воды происходит некоторая потеря определяемых гербицидов. Поэтому, во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают содержание того или иного гербицида, введен коэффициент b , учитывающий эту потерю. Величина потерь гербицидов зависит, главным образом, от применяемого оборудования для концентрирования экстрактов и типа анализируемой природной воды.

Для определения коэффициентов, учитывающих потери гербицидов, в две делительные воронки вносят по 500 см³ воды данного типа. В одну из проб пипеткой добавляют 1,0 см³ градуировочного раствора № 3 или № 4 и содержимое воронки перемешивают. Затем обе пробы анализируют согласно 16.3.10.2-16.3.10.5.

Рассчитывают коэффициенты b для каждого из гербицидов по формулам

$$b = \frac{h_{\text{гр}}}{h - h_{\text{в}}} \quad (16.1)$$

или

$$b = \frac{S_{\text{гр}}}{S - S_{\text{в}}}, \quad (16.2)$$

где $h_{\text{гр}}$ – высота пика гербицида на хроматограмме градуировочного раствора, использованного для введения добавки в анализируемую воду;

h – высота пика гербицида на хроматограмме пробы воды с добавкой;

$h_{\text{в}}$ – высота пика гербицида на хроматограмме пробы воды без добавки;

$S_{\text{гр}}$ – площадь пика гербицида на хроматограмме градуировочного раствора, использованного для введения добавки в анализируемую воду;

S – площадь пика гербицида на хроматограмме пробы воды с добавкой;

S_b – площадь пика гербицида на хроматограмме пробы воды без добавки.

Анализ пробы воды, как с добавками, так и без добавок, повторяют 3 раза и окончательное значение коэффициента b рассчитывают как среднее арифметическое из полученных единичных результатов.

Примечание – Хроматографирование градуировочных растворов, проб без добавки гербицидов и с добавкой следует проводить при одном значении коэффициента усиления.

С пробами воды другого типа определение коэффициентов, учитывающих потери гербицидов, повторяют.

Ориентировочные величины b , полученные при метрологической аттестации методики, составляют: для пропазина – 1,23, атразина – 1,09, симазина – 1,18, прометрина – 1,07.

16.3.10.7. Устранение мешающих влияний

Газохроматографическому определению триазиновых гербицидов (преимущественно симазина) могут существенно мешать компоненты природных вод, которые в условиях хроматографирования дают размытый пик, выходящий на хроматограмме между пиками атразина и симазина. Такой же ложный хроматографический пик вызывают соединения, попадающие в хлороформный экстракт из безводного сульфата натрия при осушении экстракта.

Предварительная очистка проб воды гексаном уменьшает до приемлемого уровня мешающее влияние матрицы воды.

Очистка безводного сульфата натрия согласно 16.3.9.1.1 практически устраняет возможность загрязнения экстрактов при осушении.

16.3.11. Вычисление и оформление результатов измерений

16.3.11.1. Расчёт массовой концентрации триазиновых гербицидов в пробе анализируемой воды X , мкг/дм³, осуществляют по формуле

$$X = \frac{C_{гр} \cdot h_x \cdot b \cdot 1000 \cdot \eta}{h_{гр} \cdot V} \quad (16.3)$$

или

$$X = \frac{C_{гр} \cdot S_x \cdot b \cdot 1000 \cdot \eta}{S_{гр} \cdot V}, \quad (16.4)$$

где $C_{гр}$ – массовая концентрация гербицида в градуировочном растворе, мкг/см³;

h_x – высота пика определяемого гербицида на хроматограмме пробы, мм;

S_x – площадь пика определяемого гербицида на хроматограмме пробы, мм²;

η – степень разбавления ацетонового концентрата пробы (если разбавление не проводилось, η равна 1);

V – объём пробы воды, взятый для анализа, см³.

16.3.11.2. Если часть аттестованного диапазона концентраций какого-либо гербицида попадает в диапазон нелинейного детектирования используемого хроматографа, то для этой части диапазона строят градуировочную зависимость по градуировочным растворам, приведенным в таблице 16.5. При необходимости могут быть дополнительно приготовлены растворы с промежуточными концентрациями.

16.3.11.3. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{),} \quad (16.5)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации гербицида, мкг/дм³ (см. таблицу 16.4).

16.3.11.4. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

16.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

16.3.12.1. Общие положения

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

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

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

16.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

16.3.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5, часть 1.

16.3.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

16.4. РД 52.24.411. Массовая концентрация паратион-метила, карбофоса, диметоата, фозалона в водах. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом

16.4.1. Область применения

16.4.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации фосфорорганических пестицидов: паратион-метила в диапазоне от 0,2 до 15,0 мкг/дм³ включительно, карбофоса в диапазоне от 0,4 до 30,0 мкг/дм³ включительно, фозалона в диапазоне от 0,5 до 30,0 мкг/дм³ включительно, диметоата в диапазоне от 2,0 до 60 мкг/дм³ включительно в пробах природных и очищенных сточных вод газохроматографическим методом.

16.4.1.2. Допускается выполнение измерений массовых концентраций пестицидов, превышающих приведённые в 16.4.1.1, при разбавлении экстракта в соответствии с 16.4.10.6.

16.4.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

16.4.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

16.4.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий выполнения измерений характеристики погрешности с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 16.6.

Таблица 16.6

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Пестицид	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
Паратион-метил	От 0,2 до 15,0 вкл.	$0,02+0,06 \cdot X$	$0,03+0,09 \cdot X$	$0,02+0,07 \cdot X$	$0,07+0,18 \cdot X$
Карбофос	От 0,4 до 30,0 вкл.	$0,02+0,07 \cdot X$	$0,03+0,10 \cdot X$	$0,02+0,08 \cdot X$	$0,06+0,20 \cdot X$
Фозалон	От 0,5 до 30,0 вкл.	$0,06+0,06 \cdot X$	$0,08+0,09 \cdot X$	$0,06+0,07 \cdot X$	$0,2+0,18 \cdot X$
Диметоат	От 2,0 до 60 вкл.	$0,2+0,08 \cdot X$	$0,2+0,11 \cdot X$	$0,1+0,09 \cdot X$	$0,3+0,22 \cdot X$

При выполнении измерений массовой концентрации пестицидов свыше 15,0 мкг/дм³ для паратион-метила, свыше 30,0 мкг/дм³ для карбофоса и фозалона, свыше 60 мкг/дм³ для диметоата при разбавлении экстракта погрешности измерений для соответствующих пестицидов не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 16.6 зависимостям.

16.4.2.2. См. 15.3.2.2.

16.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

16.4.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

16.4.3.1.1. Хроматограф газовый типа Цвет-500, Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2 или другого типа с термоионным (термоаэрозольным) детектором.

16.4.3.1.2. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

16.4.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с пределом взвешивания 200 г.

16.4.3.1.4. Государственный стандартный образец (далее – ГСО) состава пестицида паратион-метила ГСО 7888-2001.

16.4.3.1.5. ГСО состава пестицида карбофоса ГСО 5081-89.

16.4.3.1.6. ГСО состава пестицида диметоата ГСО 7406-97.

16.4.3.1.7. ГСО состава пестицида фозалона ГСО 7416-97.

- 16.4.3.1.8. Микрошприц МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 – 2 шт.
- 16.4.3.1.9. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 22 шт.; 50 см³ – 8 шт.
- 16.4.3.1.10. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или пробирки градуированные исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 4 шт.
- 16.4.3.1.11. Пробирки градуированные исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 5 см³ – 10 шт.
- 16.4.3.1.12. Пробирки градуированные исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 (центрифужные) вместимостью 10 см³ или пробирки стеклянные центрифужные вместимостью 30 см³ (входят в комплект центрифуги) – 12 шт.
- 16.4.3.1.13. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 0,5 см³ – 4 шт.; 1 см³ – 9 шт.; 2 см³ – 7 шт.; 5 см³ – 11 шт.; 10 см³ – 2 шт.
- 16.4.3.1.14. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см³ – 2 шт.
- 16.4.3.1.15. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 4 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 2 шт.
- 16.4.3.1.16. Колонки хроматографические стеклянные длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм – 2 шт.
- 16.4.3.1.17. Колбы Кн исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 с притертыми стеклянными пробками вместимостью: 50 см³ – 20 шт.; 250 см³ – 2 шт.
- 16.4.3.1.18. Воронки делительные типа ВД исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 см³ – 6 шт.
- 16.4.3.1.19. Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 6 шт., 56 мм – 6 шт.
- 16.4.3.1.20. Стаканы, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 600-1000 см³ – 6 шт.
- 16.4.3.1.21. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 250 мм по ГОСТ 25336-82.
- 16.4.3.1.22. Склянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82.
- 16.4.3.1.23. Испаритель ротационный – 1 шт. или устройство для концентрирования экстрактов – аппарат Кудерны-Даниша (показан на рисунке 16.1 а) – 6 шт., или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 см³ (показаны на рисунке 16.1 б) – 6 шт.
- 16.4.3.1.24. Установка из стекла группы ТС для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 с взаимозаменяемым кону-

сом 29/32, вместимостью 1000 см³, дефлегматор длиной не менее 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82, термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23, длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по ТУ 25-2021.007-88.

16.4.3.1.25. Выпарительные чашки №5, 6 по ГОСТ 9147-80 – 2 шт.

16.4.3.1.26. Стаканчики для взвешивания СВ-14/8 (бюксы) по ГОСТ 25336-82 – 4 шт.

16.4.3.1.27. Стаканчики для взвешивания СВ-24/10 (бюксы) по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

16.4.3.1.28. Пипетка Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 10 шт.

16.4.3.1.29. Шарик стеклянный диаметром 6-7 мм или стеклянная палочка диаметром 6-7 мм.

16.4.3.1.30. Стеклянные палочки диаметром 4-5 мм.

16.4.3.1.31. Посуда стеклянная для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,05; 0,25; 0,5 и 1,0 дм³.

16.4.3.1.32. Генератор чистого водорода ГВЧ-12К по ЖНЛК 2.000.010.000 ТУ или ГВЧ-6 по ЖНЛК 2.000.017.0 ТУ.

16.4.3.1.33. Микрокомпрессор аквариумный любого типа.

16.4.3.1.34. Насос вакуумный любого типа.

16.4.3.1.35. Центрифуга настольная ОПн-3 с ротором-крестовиной по ТУ 5.375-4260-76 или другого типа со скоростью вращения до 3000 оборотов/мин и вместимостью центрифужных пробирок не менее 10 см³.

16.4.3.1.36. Плитки электрические с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

16.4.3.1.37. Бани водяные.

16.4.3.1.38. Муфельная печь любого типа.

16.4.3.1.39. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

16.4.3.1.40. Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 16.4.3.1.

16.4.3.2. Реактивы и материалы

16.4.3.2.1. Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS, N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125-0,16мм или 0,16-0,20мм) с 3-5 % нанесенной неподвижной фазы SE-30.

16.4.3.2.2. Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS, N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 3 % нанесенной неподвижной фазы OV-17.

16.4.3.2.3. н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х.ч., перегнанный.

16.4.3.2.4. Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

16.4.3.2.5. Хлороформ очищенный по ГОСТ 20015-88, свежеперегнанный.

16.4.3.2.6. Натрий сернокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

16.4.3.2.7. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

16.4.3.2.8. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

16.4.3.2.9. Универсальная индикаторная бумага pH 1-12 по ТУ 6-09-1181-76.

16.4.3.2.10. Азот нулевой марки «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный ос.ч. (1 сорт) по ГОСТ 9293-74.

16.4.3.2.11. Воздух сжатый по ГОСТ 24484-80.

16.4.3.2.12. Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

16.4.3.2.13. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

16.4.3.2.14. Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

16.4.3.2.15. Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

16.4.3.2.16. Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5-6 мм.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 16.4.3.2.

16.4.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации фосфорорганических пестицидов основано на выделении их из воды экстракцией гексаном и хлороформом и последующем анализе экстракта методом газовой хроматографии с термоионным или термоаэрозольным детектором.

Идентификацию определяемых пестицидов проводят по временам удерживания. Количественный расчёт концентрации определяемых пестицидов проводят по высотам (площадям) их хроматографических пиков на хроматограммах градуировочных растворов и экстрактов проб воды.

16.4.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

16.4.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации фосфорорганических пестицидов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

16.4.5.2. По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 1, 2, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

16.4.5.3. См. 15.3.5.3.

16.4.5.4. Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. Оператор, выполняющий измерения, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с фосфорорганическими пестицидами.

16.4.5.5. См. 15.3.5.5.

16.4.5.6. Градуировочные растворы и экстракты пестицидов, а также сливы органических растворителей собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам.

16.4.6. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 2 лет, владеющие техникой газохроматографического анализа и освоившие методику.

16.4.7. Условия выполнения измерений

См. 15.3.7.

16.4.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации фосфорорганических пестицидов производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592 с помощью стеклянного батометра. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Из пробоотборного устройства пробу переносят в стеклянные бутылки вместимостью 1 дм³ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой (или алюминиевой фольгой) корковыми или полиэтиленовыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается. Пробы не фильтруют.

Пробы воды, предназначенные для определения в них фосфорорганических пестицидов, хранению не подлежат. Первичную пробоподготовку (экстракцию гексаном и хлороформом) следует производить не позднее, чем через 2 ч после отбора.

Осушенные безводным сульфатом натрия экстракты в стеклянной посуде с притёртыми пробками могут храниться при температуре от 5 °С до 7 °С не более 3 сут.

16.4.9. Подготовка к выполнению измерений

16.4.9.1. Приготовление растворов и реактивов

16.4.9.1.1. Сульфат натрия, безводный

Сульфат натрия помещают в фарфоровую чашку и прокаливают в муфельной печи при температуре от 350 °С до 400 °С в течение 8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в склянке с притертой пробкой в эксикаторе.

16.4.9.1.2. Сульфат натрия, безводный, промытый хлороформом

Часть прокаленного сульфата натрия помещают в колбу с притертой пробкой вместимостью 250 см³ и двукратно декантацией промывают хлороформом, затем, залив хлороформом (уровень хлороформа должен быть на 1,5-2,0 см выше уровня сульфата натрия), оставляют на 10-12 ч, периодически помешивая смесь. После этого хлороформ сливают, промывают сульфат натрия декантацией 2 раза новыми порциями хлороформа и сушат в сушильном шкафу при температуре 80 °С до полного удаления хлороформа, а затем 4-5 ч при температуре от 130 °С до 150 °С. Очищенный сульфат натрия хранят в склянке с притертой пробкой в эксикаторе и используют для осушения хлороформных экстрактов.

16.4.9.1.3. Соляная кислота, водный раствор 1:1

Для приготовления раствора смешивают равные объемы концентрированной соляной кислоты и дистиллированной воды.

16.4.9.1.4. Гидроксид натрия, водный раствор 1 моль/дм³

Растворяют 8 г гидроксида натрия в 200 см³ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке.

16.4.9.2. Приготовление градуировочных растворов паратион-метила, карбофоса, диметоата, фозалона

16.4.9.2.1. Градуировочные растворы пестицидов готовят из соответствующих ГСО, содержащих чистый препарат пестицида с массовой долей последнего не менее 98 %. Перед приготовлением растворов ГСО и ацетон должны быть выдержаны в помещении лаборатории не менее двух часов. Приготовление градуировочных растворов для всех пестицидов осуществляется одинаково.

16.4.9.2.2. Для приготовления основного раствора с массовой концентрацией пестицида 1,00 мг/см³ отвешивают на весах высокого класса точности (0,0250±0,0003) г пестицида, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 25 см³, растворяют в 10-12 см³ ацетона, после полного растворения пестицида доводят объём до метки на колбе ацетоном и перемешивают.

16.4.9.2.3. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией пестицида 100 мкг/см³ пипеткой с одной отметкой отбирают 5,00 см³ раствора с массовой концентрацией пестицида 1,00 мг/см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят ацетоном до метки и перемешивают.

16.4.9.2.4. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией пестицида 10,0 мкг/см³ пипеткой с одной отметкой отбирают 5,00 см³ раствора с массовой концентрацией пестицида 100 мкг/см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят ацетоном до метки и перемешивают.

16.4.9.2.5. Границы погрешности приготовления градуировочных растворов не превышают ±3 %.

16.4.9.2.6. Основной и градуировочные растворы фосфорорганических пестицидов хранят в склянках с притертой пробкой в холодильнике. Срок хранения основного раствора не более 6 мес., раствора с концентрацией 100 мкг/см³ – не более 3 мес., раствора с концентрацией 10,0 мкг/см³ – не более 1 мес.

16.4.9.3. Приготовление градуировочных образцов паратион-метила, карбофоса, диметоата, фозалона

Приготовление градуировочных образцов для установления градуировочных характеристик хроматографа, определения коэффициента потерь и проведения контроля качества результатов измерений осуществляют в соответствии с таблицами 16.7-16.9, используя градуировочные растворы по 16.4.9.2.

Градуировочные образцы готовят в мерных колбах вместимостью 25 см³, отмеряя объёмы градуировочных растворов, указанные в таблицах 16.7-16.9, градуированными пипетками вместимостью 0,5, 1, 2 и 5 см³. Растворы доводят до метки на колбе ацетоном и перемешивают. Приписываемые каждому пестициду значения массовых концентраций в градуировочных образцах приведены в таблицах 16.7-16.9.

Градуировочные образцы хранят в холодильнике не более 10 сут.

Таблица 16.7

Градуировочные образцы смеси паратион-метила и карбофоса

Номер градуировочного образца	Состав	Градуировочный раствор, используемый для приготовления градуировочного образца		Массовая концентрация пестицида в градуировочном образце, мкг/см ³
		Массовая концентрация, мкг/см ³	Объем, см ³	
1	Паратион-метил	10,0	0,25	0,10
	Карбофос	10,0	0,50	0,20
2	Паратион-метил	10,0	0,50	0,20
	Карбофос	10,0	1,00	0,40
3	Паратион-метил	10,0	1,00	0,40
	Карбофос	10,0	2,50	1,00
4	Паратион-метил	10,0	2,50	1,00
	Карбофос	10,0	5,00	2,00
5	Паратион-метил	100	0,75	3,00
	Карбофос	100	1,50	6,00
6	Паратион-метил	100	2,00	8,00
	Карбофос	100	3,75	15,0

16.4.9.4. Подготовка хроматографических колонок

Стеклянные хроматографические колонки с внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м промывают последовательно ацетоном и гексаном, сушат при температуре от 110 °С до 120 °С в сушильном шкафу и заполняют одну колонку носителем с неподвижной фазой OV-17, другую колонку – носителем с фазой SE-30.

Таблица 16.8

Градуировочные образцы фозалона

Номер градуировочного образца	Градуировочный раствор, используемый для приготовления градуировочного образца		Массовая концентрация фозалона в градуировочном образце, мкг/см ³
	Массовая концентрация, мкг/см ³	Объем, см ³	
1	10	0,75	0,30
2	10	1,50	0,60
3	10	2,50	1,00
4	10	5,00	2,00
5	100	1,50	6,00
6	100	3,75	15,0

Таблица 16.9

Градуировочные образцы диметоата

Номер градуировочного образца	Градуировочный раствор, используемый для приготовления градуировочного образца		Массовая концентрация диметоата в градуировочном образце, мкг/см ³
	Массовая концентрация, мкг/см ³	Объем, см ³	
1	10	2,50	1,00
2	10	5,00	2,00
3	100	1,50	6,00
4	100	2,50	10,0
5	100	5,00	20,0
6	100	7,50	30,0

Для заполнения хроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном и гексаном стекловолкна (стекловаты) и присоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым концом при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

Заполненную колонку закрывают тампоном из промытого стекловолкна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку от 35 до 45 см³/мин, выдерживают колонку при температуре от 60 °С до 70 °С в течение 30 мин. Затем увеличивают температуру термостата колонок до 250 °С со скоростью

3 °С/мин и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8-10 ч.

16.4.9.5. Подготовка хроматографов

Подготовку хроматографов проводят в соответствии с руководством по их эксплуатации. Колонки после кондиционирования подсоединяют к детектору, устанавливают расход газа-носителя (азота) через колонки от 35 до 45 см³/мин и проверяют герметичность соединений.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографов. Через 2 часа после установления заданных параметров (температурного и газового режимов) и стабилизации сигнала детектора вводят несколько раз по 5 мм³ градуировочных образцов пестицидов и проверяют эффективность их хроматографического разделения.

16.4.9.6. Приготовление фильтра для очистки воздуха

См. 16.3.9.5.

16.4.10. Выполнение измерений

16.4.10.1. Холостое измерение

Холостое измерение проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты применяемых реактивов и материалов.

Для выполнения холостого измерения берут 500 см³ дистиллированной воды, очищенной гексаном, тот же объем растворителя, который расходуется на экстракцию одной пробы воды, и проводят последовательно все операции по 16.4.10.2-16.4.10.6.

Если на хроматограммах холостого опыта имеются пики, по временам удерживания совпадающие с пиками определяемых пестицидов, необходимо установить, какой из реактивов загрязнён, и провести его очистку или заменить этим же реактивом, но из другой партии.

16.4.10.2. Извлечение паратион-метила, карбофоса и фозалона

Отмеряют мерным цилиндром 500 см³ нефилтрованной пробы воды, помещают ее в делительную воронку и подкисляют раствором соляной кислоты до pH 3-4 по универсальной индикаторной бумаге. Затем в делительную воронку вносят 10 см³ гексана, закрывают пробкой и встряхивают в течение 5 мин.

После экстракции содержимому делительной воронки дают рас-

слоиться в течение 15-30 мин. Затем водную фазу переносят в химический стакан, а гексановый экстракт – в коническую колбу вместимостью 50 см³ с притёртой стеклянной пробкой. Пробу воды возвращают в делительную воронку и ещё раз экстрагируют 10 см³ гексана в течение 5 мин. Если в пробе не предполагается определять диметоат, водную фазу после расслоения отбрасывают, а гексановый экстракт объединяют с первым экстрактом. Для дальнейшего определения диметоата воду возвращают в химический стакан.

К объединённому экстракту при непрерывном помешивании стеклянной палочкой добавляют безводный сульфат натрия в количестве от 2 до 5 г (в зависимости от степени эмульгированности экстракта) и затем фильтруют экстракт через слой безводного сульфата натрия (примерно 2-3 г), помещенного в воронку на подложку из обезжиренной ваты и предварительно смоченного гексаном до появления первой капли. Если предполагается оставить осушенный экстракт на хранение (в холодильнике – до 3 сут.), фильтрат собирают в коническую колбу вместимостью 50 см³ с притёртой стеклянной пробкой. Делительную воронку ополаскивают внутри гексаном объёмом 8-10 см³, переносят эту порцию гексана из делительной воронки в колбу, в которой был объединённый экстракт, обмывают ею стенки колбы и находящийся в колбе сульфат натрия и также фильтруют через слой сульфата натрия в воронке. Колбу и находящийся в ней сульфат натрия ещё раз ополаскивают 10 см³ гексана, который затем фильтруют через ту же воронку с сульфатом натрия.

Для дальнейшей обработки весь фильтрат (экстракты и промывные порции гексана) собирают в соответствующую ёмкость устройства для упаривания (аппарат Кудерны-Даниша, колба с Г-образным отводом, ротационный испаритель).

16.4.10.3. Извлечение диметоата

Проэкстрагированную гексаном пробу воды из химического стакана вновь возвращают в делительную воронку, предварительно ополоснутую изнутри примерно 10 см³ ацетона, и нейтрализуют раствором гидроксида натрия до pH 7 по универсальной индикаторной бумаге. Добавляют 10 см³ хлороформа, встряхивают пробу 2-3 раза, сбрасывают избыточное давление в воронке, затем экстрагируют пробу в течение 10 мин. Дают смеси в делительной воронке расслоиться в течение 15-30 мин. Хлороформный экстракт переносят в центрифужную пробирку. Пробу воды экстрагируют ещё дважды хлорофор-

мом объёмами по 10 см^3 в течение 5 мин и собирают экстракты в ту же центрифужную пробирку.

Пробирку с объединённым хлороформным экстрактом центрифугируют в течение 5 мин при 3000 оборотов/мин. Выделившийся при центрифугировании слой воды (вверху) удаляют из пробирки с помощью пипетки и отбрасывают. Необходимо следить за тем, чтобы при удалении водного слоя не захватить пипеткой хлороформный экстракт.

В воронку, на подложку из промытой гексаном и хлороформом ваты, помещают 10-12 г очищенного безводного сульфата натрия. Промывают сульфат натрия $6-8\text{ см}^3$ хлороформа, удаляя проходящий через воронку хлороформ.

Через подготовленный таким образом слой сульфата натрия фильтруют центрифугированный хлороформный экстракт. Центрифужную пробирку, в которой находился экстракт, обмывают изнутри дважды хлороформом объёмами по 3 см^3 . Промывные порции хлороформа фильтруют через тот же слой безводного сульфата натрия, который затем промывают 5 см^3 хлороформа.

Весь фильтрат собирают в соответствующую ёмкость устройства для упаривания. Если экстракт необходимо оставить на хранение, то фильтрат собирают в колбу с притёртой пробкой.

Если в центрифуге не предусмотрена возможность центрифугирования пробирок вместимостью $25-30\text{ см}^3$, допускается помещать экстракт в две-три пробирки вместимостью 10 см^3 ; ополаскивание пробирок в этом случае проводят последовательно одними и теми же порциями хлороформа.

16.4.10.4. Концентрирование гексанового экстракта

К аппарату Кудерны-Даниша, содержащему полученный гексановый экстракт, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре от $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости – защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном). Экстракт упаривают в этих условиях до объёма, примерно, $0,5\text{ см}^3$. Удаление растворителя длится от 10 до 20 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе.

Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают изнутри 3 см^3 гексана и отсоединяют нижнюю пробирку с концентратом. Содержи-

мое пробирки упаривают до объема $1,0 \text{ см}^3$ струей азота или очищенного воздуха. Если фильтрат гексанового экстракта собирали в колбу с притёртой пробкой, то после перенесения содержимого колбы в аппарат Кудерны-Даниша колбу ополаскивают дважды гексаном объемами по $2-3 \text{ см}^3$, промывные порции гексана также помещают в аппарат Кудерны-Даниша и после этого осуществляют концентрирование.

Вместо аппарата Кудерны-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом под струей азота или очищенного воздуха при температуре водяной бани около 60°C или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 35°C). Упаривание в этих случаях ведут до объема примерно 2 см^3 , затем переносят концентрат в градуированные пробирки вместимостью 5 см^3 , ополаскивая емкость, где находился концентрат, дважды по 2 см^3 гексана. Упаривают экстракт в пробирке до объема $1,0 \text{ см}^3$ струей азота или очищенного воздуха.

16.4.10.5. Концентрирование хлороформного экстракта

К аппарату Кудерны-Даниша, содержащему полученный хлороформный экстракт, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре от 96°C до 98°C так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости - защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном). Экстракт упаривают в этих условиях до объема, примерно, $0,5 \text{ см}^3$.

Удаление растворителя длится от 20 до 30 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе. Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают $2-3 \text{ см}^3$ хлороформа и отсоединяют пробирку с концентратом. После отсоединения пробирки её содержимое упаривают досуха струей азота или воздуха.

Сухой остаток растворяют в ацетоне, приливая последний в пробирку аппарата Кудерны-Даниша по её стенкам, обмывая их. Объем ацетонового раствора сухого остатка доводят до $1,0 \text{ см}^3$ добавлением по каплям ацетона или упариванием струей азота или воздуха.

Вместо аппарата Кудерны-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом на водяной бане с температурой около 60°C под струей воздуха или азота или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 35°C).

Если фильтрат хлороформного экстракта собирали в колбу с притёртой пробкой, то после перенесения содержимого колбы в устрой-

ство для упаривания колбу ополаскивают дважды хлороформом объёмами по 2-3 см³, промывные порции хлороформа также помещают в устройство для упаривания и осуществляют концентрирование.

16.4.10.6. Хроматографирование

16.4.10.6.1. Хроматографирование концентратов экстрактов осуществляют на хроматографах, снабжённых колонкой с неподвижной фазой OV-17 при определении паратион-метила и карбофоса, а также диметоата, и колонкой с фазой SE-30 при определении фозалона.

16.4.10.6.2. Условия хроматографического анализа следует устанавливать для каждого конкретного хроматографа свои, исходя из условий, рекомендуемых ниже:

- температура испарителя для колонки с фазой OV-17 от 230 °С до 250 °С, для колонки с фазой SE-30 – 250°С;
- температура колонки с фазой OV-17 от 210 °С до 230 °С, колонки с фазой SE-30 – от 240°С до 250°С;
- расход азота через колонку от 35 до 50 см³/мин;
- температура детектора и солевого источника, расход азота на поддув детектора и соотношение расходов водорода и воздуха - в соответствии с руководством по эксплуатации используемого хроматографа;
- скорость диаграммной ленты
(при использовании самописца).....240 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от определяемых концентраций.

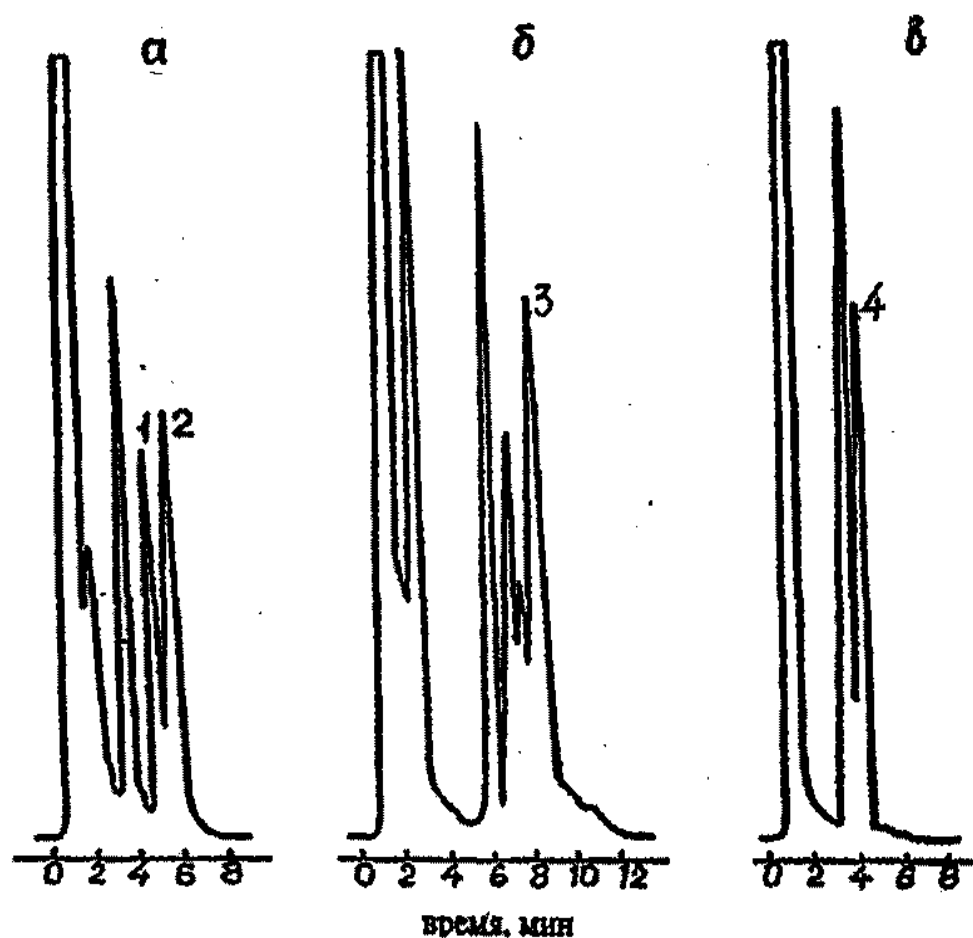
Объемы вводимых в хроматограф аликвот градуировочных образцов и пробы должны быть одинаковы.

16.4.10.6.3. После выхода хроматографа на рабочий режим в испаритель вводят 5 мм³ соответствующего градуировочного образца и записывают хроматограмму. Повторяют измерение 2-3 раза и на основании полученных хроматограмм устанавливают времена удерживания определяемых компонентов, а также соотношение концентрации пестицида в градуировочном образце и высоты (площади) соответствующего пика. Эти параметры следует проверять ежедневно перед анализом проб после выхода хроматографа на рабочий режим.

16.4.10.6.4. Затем в испаритель хроматографа 2-3 раза вводят по 4-5 мм³ концентратов анализируемых проб. Паратион-метил, карбофос, фозалон и диметоат идентифицируют, сравнивая их времена удерживания на хроматограмме соответствующего градуировочного образца с временами удерживания пиков на хроматограммах проб.

При выполнении хроматографического анализа следует использовать для идентификации и количественных измерений градуировочные образцы, для которых высоты (площади) пиков на хроматограммах наиболее близки к высотам (площадям) соответствующих пиков на хроматограммах экстрактов проб.

Примеры хроматограмм экстрактов проб природной воды с добавками градуировочных образцов определяемых пестицидов представлены на рисунке 16.3.



а – экстракт, содержащий паратион-метил (1) и карбофос (2); б – экстракт, содержащий фозалон (3); в – экстракт, содержащий диметоат (4)

Рис. 16.3. Хроматограммы экстрактов проб природной воды с добавками пестицидов

Если высота (площадь) пика пестицида на хроматограмме экстракта превышает высоту (площадь) соответствующего пика на хроматограмме градуировочного образца № 6 (с наибольшей концентрацией), следует разбавить экстракт таким образом, чтобы концентрация определяемого пестицида в разбавленном экстракте была ниже его концентрации в образце № 6, но выше концентрации в образце

№ 4. Для этого сухой чистой градуированной пипеткой вместимостью 0,5 см³ отбирают 0,50 см³ экстракта, помещают в мерную колбу или градуированную пробирку вместимостью 10 см³, доводят до метки гексаном или хлороформом и перемешивают.

Если часть диапазона измеряемых концентраций какого-либо пестицида попадает в область нелинейного детектирования, то для этой части диапазона концентраций рекомендуется устанавливать градуировочную зависимость, используя градуировочные образцы, приведенные в таблицах 16.7-16.9. При необходимости могут быть приготовлены градуировочные образцы с промежуточными концентрациями.

16.4.10.7. Определение коэффициентов потерь

В процессе проведения процедуры анализа проб воды происходит некоторая потеря определяемых пестицидов. Поэтому, во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают содержание того или иного пестицида, введен коэффициент b , учитывающий эту потерю. Величина потерь пестицидов при их определении зависит, главным образом, от применяемого оборудования для концентрирования экстрактов и типа анализируемой природной воды.

Для нахождения коэффициентов потерь в две делительные воронки вносят по 500 см³ природной воды определенного типа. В одну из проб добавляют по 1 см³ каждого из градуировочных образцов пестицидов с одним и тем же номером (см. таблицы 16.7-16.9) и содержимое воронки тщательно перемешивают. Затем обе пробы анализируют, применяя то оборудование для концентрирования экстрактов, которое используется в конкретной лаборатории.

Пробы воды, как с добавками, так и без добавок, анализируют в 3-4 повторностях. Рассчитывают коэффициенты потерь каждого из пестицидов. С пробами воды другого типа определение коэффициентов потерь повторяют.

Коэффициент потерь пестицида b вычисляют по формуле

$$b = \frac{C_d}{X_d - X_0}, \quad (16.6)$$

где C_d – концентрация добавки пестицида к пробе воды, мкг/дм³;

X_d – концентрация пестицида в пробе воды с добавкой (среднее арифметическое из 3-4 измерений), мкг/дм³;

X_0 – концентрация пестицида в пробе воды без добавки (среднее арифметическое из 3-4 измерений), мкг/дм³.

Ориентировочные величины коэффициента b , полученные при выполнении измерений массовой концентрации пестицидов с применением аппарата Кудерны-Даниша, составляют: для паратион-метила – 1,14; карбофоса – 1,08; фозалона – 1,09; диметоата – 1,34.

16.4.10.8. Мешающие влияния и их устранение

Раздельное извлечение определяемых фосфорорганических пестицидов из пробы воды (гексаном из кислой среды и хлороформом из нейтральной) устраняет взаимное мешающее влияние ряда других приоритетных пестицидов, например, прометрина на определение паратион-метила и карбофоса. Однако на определение этих пестицидов может оказывать мешающее влияние присутствие в пробе анализируемой воды тиобенкарба (сатурна) при концентрациях последнего в 15 раз и более превышающих концентрацию паратион-метила и в 30 раз и более – карбофоса.

При низких концентрациях диметоата на его определение оказывает мешающее влияние комплекс веществ, содержащихся в природной воде и обуславливающих хроматографический пик, выходящий перед пиком диметоата (см. рисунок 16.3 в). Такой же хроматографический пик появляется при осушке хлороформных экстрактов безводным сульфатом натрия, даже прокалённым, однако предварительное промывание безводного сульфата натрия хлороформом практически устраняет возможность дополнительного загрязнения экстрактов при их осушке. Из-за перечисленных мешающих влияний минимально определяемая концентрация диметоата составляет 2 мкг/дм³. При концентрациях диметоата в пробе менее 2 мкг/дм³ разделение пиков диметоата и компонентов природных вод на хроматограмме становится недостаточным.

В области выхода хроматографического пика фозалона выходит также ряд пиков компонентов природных вод (рисунок 16.3 б). Однако в оптимальных условиях хроматографирования происходит достаточно эффективное разделение пика фозалона и пиков компонентов природных вод.

16.4.11. Вычисление и оформление результатов измерений

16.4.11.1. Массовую концентрацию паратион-метила, карбофоса, диметоата, фозалона в анализируемой пробе воды X , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_{\text{гр}} \cdot h_x \cdot V_1 \cdot b \cdot \eta}{h_{\text{гр}} \cdot V_2} \quad (16.7)$$

или

$$X = \frac{C_{\text{гр}} \cdot S_x \cdot V_1 \cdot b \cdot \eta}{S_{\text{гр}} \cdot V_2}, \quad (16.8)$$

где $C_{\text{гр}}$ – массовая концентрация пестицида в градуировочном образце, мкг/см³;

h_x – высота пика определяемого пестицида на хроматограмме экстракта из пробы воды, мм;

V_1 – объём экстракта после концентрирования, см³;

η – степень разбавления экстракта (если разбавление не проводилось, $\eta=1$);

$h_{\text{гр}}$ – высота пика определяемого пестицида на хроматограмме градуировочного образца, мм;

V_2 – объём пробы воды, взятый для анализа, дм³;

S_x – площадь пика определяемого пестицида на хроматограмме экстракта из пробы воды, мм²;

$S_{\text{гр}}$ – площадь пика определяемого пестицида на хроматограмме градуировочного образца, мм².

16.4.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{)}, \quad (16.9)$$

где Δ – характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации пестицида (см. таблицу 16.6).

16.4.11.3. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

16.4.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

16.4.12.1. Общие положения

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

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

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности).

16.4.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

16.4.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5, часть 1.

16.4.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

16.5. РД 52.24.412. Массовая концентрация гексахлорбензола, альфа-, бета- и гамма-ГХЦГ, дикофола, дигидрогептахлора, 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, трифлуралина в водах. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом

16.5.1. Область применения

16.5.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации гексахлорбензола (ГХБ), альфа- и гамма-гексахлорциклогексана (ГХЦГ) в диапазоне от 0,002 до 0,050 мкг/дм³, трифлуралина, дигидрогептахлора и 4,4'-ДДЕ – от 0,0050 до 0,150 мкг/дм³, бета-ГХЦГ и 4,4'-ДДД – от 0,010 до 0,300 мкг/дм³, 4,4'-ДДТ и дикофола – от 0,020 до 0,500 мкг/дм³ в пробах природных и очищенных сточных вод.

При анализе проб воды с массовой концентрацией пестицида, превышающей верхнюю границу указанного диапазона, допускается выполнение измерений после разбавления гексаном экстракта, подлежащего хроматографированию, таким образом, чтобы массовая концентрация пестицида в разбавленном экстракте находилась в пределах соответствующего диапазона измеряемых концентраций.

16.5.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

16.5.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

При соблюдении всех регламентируемых методикой условий выполнения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 16.10 и 16.11.

Таблица 16.10

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при определении галогенорганических пестицидов по варианту 1 методики при принятой вероятности $P = 0,95$

Пестицид	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
ГХБ	От 0,0020 до 0,0500 включ.	$0,0003+0,042 \cdot X$	$0,0004+0,056 \cdot X$	$0,0003+0,045 \cdot X$	$0,0008+0,11 \cdot X$
альфа-ГХЦГ	От 0,0020 до 0,0500 включ.	$0,0003+0,065 \cdot X$	$0,0004+0,087 \cdot X$	$0,0003+0,069 \cdot X$	$0,0008+0,17 \cdot X$
бета-ГХЦГ	От 0,010 до 0,300 включ.	$0,001+0,042 \cdot X$	$0,001+0,056 \cdot X$	$0,001+0,045 \cdot X$	$0,003+0,11 \cdot X$
гамма-ГХЦГ	От 0,0020 до 0,0500 включ.	$0,0003+0,068 \cdot X$	$0,0004+0,090 \cdot X$	$0,0003+0,072 \cdot X$	$0,0008+0,18 \cdot X$
Дигидрогептахлор	От 0,0050 до 0,150 включ.	$0,0002+0,046 \cdot X$	$0,0003+0,061 \cdot X$	$0,0003+0,049 \cdot X$	$0,0007+0,12 \cdot X$
4,4'-ДДЕ	От 0,0050 до 0,150 включ.	$0,0008+0,035 \cdot X$	$0,0010+0,047 \cdot X$	$0,0008+0,037 \cdot X$	$0,002+0,093 \cdot X$
4,4'-ДДД	От 0,010 до 0,300 включ.	$0,001+0,083 \cdot X$	$0,001+0,11 \cdot X$	$0,001+0,085 \cdot X$	$0,001+0,22 \cdot X$
4,4'-ДДТ	От 0,020 до 0,500 включ.	$0,0038+0,036 \cdot X$	$0,0050+0,048 \cdot X$	$0,0040+0,038 \cdot X$	$0,010+0,096 \cdot X$
Дикофол	От 0,020 до 0,500 включ.	$0,002+0,034 \cdot X$	$0,003+0,045 \cdot X$	$0,002+0,036 \cdot X$	$0,005+0,090 \cdot X$
Трифлуралин	От 0,0050 до 0,150 включ.	$0,0006+0,056 \cdot X$	$0,0008+0,074 \cdot X$	$0,0006+0,059 \cdot X$	$0,0016+0,15 \cdot X$

Таблица 16.11

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при определении галогенорганических пестицидов по варианту 2 методики при принятой вероятности $P = 0,95$

Пестицид	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
ГХБ	От 0,0020 до 0,0500 включ.	$0,0003+0,033 \cdot X$	$0,0004+0,044 \cdot X$	$0,0003+0,035 \cdot X$	$0,0008+0,089 \cdot X$
альфа-ГХЦГ	От 0,0020 до 0,0500 включ.	$0,0005+0,075 \cdot X$	$0,0006+0,10 \cdot X$	$0,0004+0,081 \cdot X$	$0,0011+0,20 \cdot X$
бета-ГХЦГ	От 0,010 до 0,300 включ.	$0,0015+0,037 \cdot X$	$0,0020+0,049 \cdot X$	$0,0010+0,040 \cdot X$	$0,003+0,089 \cdot X$
гамма-ГХЦГ	От 0,0020 до 0,0500 включ.	$0,0004+0,059 \cdot X$	$0,0005+0,079 \cdot X$	$0,0004+0,063 \cdot X$	$0,0010+0,16 \cdot X$
Дигидрогептахлор	От 0,0050 до 0,150 включ.	$0,0009+0,015 \cdot X$	$0,0012+0,020 \cdot X$	$0,0010+0,016 \cdot X$	$0,0024+0,041 \cdot X$
4,4'-ДДЕ	От 0,0050 до 0,150 включ.	$0,0008+0,027 \cdot X$	$0,0010+0,036 \cdot X$	$0,0008+0,029 \cdot X$	$0,0019+0,072 \cdot X$
4,4'-ДДД	От 0,010 до 0,300 включ.	$0,0023+0,014 \cdot X$	$0,0030+0,019 \cdot X$	$0,0020+0,015 \cdot X$	$0,005+0,039 \cdot X$
4,4'-ДДТ	От 0,020 до 0,200 включ. Св. 0,200 до 0,500 включ.	$0,0008+0,069 \cdot X$ 0,014	$0,0010+0,092 \cdot X$ 0,019	$0,0010+0,073 \cdot X$ 0,015	$0,003+0,18 \cdot X$ 0,038
Дикофол	От 0,020 до 0,500 включ.	$0,0008+0,045 \cdot X$	$0,001+0,060 \cdot X$	$0,001+0,048 \cdot X$	$0,003+0,12 \cdot X$
Трифлуралин	От 0,0050 до 0,050 включ. Св. 0,050 до 0,150 включ.	$0,11 \cdot X$ 0,006	$0,15 \cdot X$ 0,008	$0,12 \cdot X$ 0,006	$0,30 \cdot X$ 0,015

При выполнении измерений массовой концентрации пестицидов свыше 0,0500 мкг/дм³ для ГХБ, альфа- и гамма-ГХЦГ, свыше 0,150 мкг/дм³ для трифлуралина, дигидрогептахлора, 4,4'-ДДЕ, свыше 0,300 мкг/дм³ для бета-ГХЦГ и 4,4'-ДДД, свыше 0,500 мкг/дм³ для 4,4'-ДДТ и дикофола погрешности измерения для соответствующих пестицидов не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблицах 16.10 и 16.11 зависимостям.

16.5.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

16.5.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

16.5.3.1.1. Хроматограф газовый типа Цвет-550, Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2 или другого типа с электронозахватным детектором (ЭЗД, ДПР, ИРД и другого типа).

16.5.3.1.2. Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

16.5.3.1.3. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

16.5.3.1.4. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с пределом взвешивания 200 г.

16.5.3.1.5. Государственный стандартный образец (далее – ГСО) состава пестицида гексахлорбензола ГСО 7495-98; альфа-ГХЦГ ГСО 8888-2007; бета-ГХЦГ ГСО 8889-2007; гамма-ГХЦГ ГСО 8890-2007; трифлуралина ГСО 7722-99; 4,4'-ДДЕ ГСО 8893-2007; 4,4'-ДДД ГСО 8891-2007; 4,4'-ДДТ ГСО 8892-2007; раствора гептахлора в ацетоне ГСО 7300-96; раствора дикофола в изооктане ГСО 7388-97.

16.5.3.1.6. Микрошприц МШ-10М по ТУ 2-833-106 – 2 шт.

16.5.3.1.7. Дозатор пипеточный ДПОФц-1-500 по ТУ 9452-002-33189998-2002 – 1 шт.

16.5.3.1.8. Испаритель ротационный любого типа – 1 шт. или аппарат для концентрирования экстрактов (аппарат Кудерны-Даниша, рисунок 16.1 а) – 6 шт., или колбы с Г-образным отводом (рисунок 16.1 б) вместимостью 100 см³ – 6 шт.

16.5.3.1.9. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 30 шт.; 100 см³ – 5 шт.

16.5.3.1.10. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 25 шт.; 2 см³ – 10 шт.; 5 см³ – 15 шт.; 10 см³ – 10 шт.

16.5.3.1.11. Цилиндры мерные исполнения 2 с пришлифованной пробкой по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 5 шт.

16.5.3.1.12. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 2 шт.; 25 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

16.5.3.1.13. Пробирки градуированные исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 14/23 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 5 см³ – 30 шт.; 10 см³ – 10 шт.

16.5.3.1.14. Колбы типа Кн исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 14/23 и пришлифованной пробкой по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 25 см³ – 6 шт.; 50 см³ – 6 шт.; 100 см³ – 6 шт.

16.5.3.1.15. Воронки делительные типа ВД исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 10 см³ – 6 шт.; 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 6 шт.; 250 см³ – 6 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 6 шт.

16.5.3.1.16. Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 6 шт.; 56 мм – 6 шт.

16.5.3.1.17. Стаканы типа Н исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 6 шт.; 250 см³ – 3 шт.; 1000 см³ – 6 шт.

16.5.3.1.18. Пробки стеклянные с конусным шлифом с соединительным краном по ОСТ 25-79 (пробка-кран) – 6 шт.

16.5.3.1.19. Установка из стекла группы ТС для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³, дефлегматор длиной 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82, термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23, длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по ТУ 25-2021.007-88.

16.5.3.1.20. Холодильник шариковый типа ХШ-1-100-14/23 ХС по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

16.5.3.1.21. Выпарительная чашка №6 по ГОСТ 9147-80 вместимостью 450 см³ – 1 шт.

16.5.3.1.22. Колонки хроматографические стеклянные длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм – 2 шт.

16.5.3.1.23. Стаканчики для взвешивания СВ-14/8 (бюксы) по ГОСТ 25336-82 – 4 шт.

16.5.3.1.24. Пипетка Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 18 шт.

16.5.3.1.25. Шарик стеклянный диаметром 6-7 мм – 3 шт.

16.5.3.1.26. Стеклянные палочки диаметром 6-7 мм.

16.5.3.1.27. Эксикатор исполнения 2 диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

16.5.3.1.28. Склянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82.

16.5.3.1.29. Микрокомпрессор аквариумный любого типа.

16.5.3.1.30. Насос вакуумный.

16.5.3.1.31. Центрифуга настольная ОПн-3 с ротором-крестовиной по ТУ 5.375-4260-76 или аналогичного типа со скоростью вращения до 3000 об/мин.

16.5.3.1.32. Мешалка магнитная с нагревом и якорем в стеклянной или тефлоновой оболочке.

16.5.3.1.33. Плитка электрическая с закрытой спиралью с регулируемым нагревом.

16.5.3.1.34. Баня водяная.

16.5.3.1.35. Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа.

16.5.3.1.36. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

16.5.3.1.37. Холодильник бытовой.

16.5.3.1.38. Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для отбора проб и хранения растворов вместимостью 50; 250; 1000 см³.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 16.5.3.1.

16.5.3.2. Реактивы и материалы

16.5.3.2.1. Кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м, диаметром 0,32 мм с толщиной плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм НР-5, НР-50+, НР-17, НР-1701 или аналогичная.

16.5.3.2.2. Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS, N-Super) или Инертон AW-DMCS (фракция 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесённой неподвижной фазы SE-30 или с 3 % OV-17.

16.5.3.2.3. Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS, N-Super) или Инертон AW-DMCS (фракция 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесённой неподвижной фазы XE-60.

16.5.3.2.4. н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х. ч., перегнанный.

16.5.3.2.5. Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

16.5.3.2.6. Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87.

16.5.3.2.7. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

16.5.3.2.8. Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, х.ч.

16.5.3.2.9. Спирт изопропиловый по ТУ 2632-064-44493179-01, ос.ч.

16.5.3.2.10. Натрий серноокислый по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

16.5.3.2.11. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

16.5.3.2.12. Универсальная индикаторная бумага pH 1-12 по ТУ 6-09-1181-76.

16.5.3.2.13. Натрий сернистокислый (сульфит натрия) по ГОСТ 195-77, ч.д.а.

16.5.3.2.14. Натрий углекислый кислый (натрий двууглекислый, гидрокарбонат натрия) по ГОСТ 4201-79, х.ч.

16.5.3.2.15. Калия гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а.

16.5.3.2.16. Тетрабутиламмоний сульфат 15 %-ный раствор по ТУ 6-09-05-719-86, ч.

16.5.3.2.17. Медь по ГОСТ 859-2001 или оксид меди по ГОСТ 16539-79, ч. или ч.д.а.

16.5.3.2.18. Азот нулевой марки «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный особой чистоты 1-й сорт по ГОСТ 9293-74.

16.5.3.2.19. Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

16.5.3.2.20. Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74, промытая ацетоном и гексаном.

16.5.3.2.21. Вата медицинская по ГОСТ 5556-81, промытая гексаном.

16.5.3.2.22. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

16.5.3.2.23. Трубка Ф-4Д по ГОСТ 22056-76 с внутренним диаметром 4-5 мм.

16.5.3.2.24. Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5-6 мм.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 16.5.3.2.

16.5.4. Метод измерений

Определение пестицидов основано на их извлечении из воды экстрагированием гексаном, очистке экстракта концентрированной серной кислотой и количественном определении пестицидов методом газовой хроматографии с электронозахватным детектором.

Методика представлена в двух вариантах. По варианту 1 извлечение пестицидов из пробы воды осуществляют с помощью двукратной экстракции гексаном (2 раза по 20 см³); по варианту 2 – с помощью микроэкстракции, т.е. однократной экстракции гексаном объемом 2,0-2,5 см³.

Вариант 2 более экспресный и менее трудоёмок, но требует более

высокой квалификации аналитика. При выполнении измерений по варианту 2 (однократное экстрагирование проб воды гексаном объёмом 2,5 см³) настоящий руководящий документ может применяться совместно с вариантом 2 РД 52.24.485 (см. 16.12) в целях определения в одной пробе воды хлорпирифоса, хлорорганических пестицидов и трифлуралина.

Идентификацию определяемых пестицидов проводят по временам удерживания. Последние для некоторых из пестицидов могут быть слишком близкими или вовсе совпадать при разделении на одной фазе. Поэтому для каждой серии однотипных проб следует устанавливать однозначность идентификации разделением на колонках с фазами различной полярности, например, SE-30 и XE-60 или OV-17 и XE-60. В случае использования капиллярных колонок достоверность идентификации также следует подтверждать на двух колонках (допускается использовать одну набивную, одну капиллярную).

Количественный расчёт содержания определяемых пестицидов проводят по высоте (или площади) их хроматографических пиков на хроматограммах стандартного раствора и экстракта пробы воды.

16.5.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

16.5.5.2. См. 15.5.5.2.

16.5.5.3. См. 15.3.5.3.

16.5.5.4. Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. Оператор, выполняющий измерения, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с галогенорганическими пестицидами.

16.5.5.5. См. 15.3.5.5.

16.5.5.6. Градуировочные растворы и экстракты пестицидов, а также сливы органических растворителей собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам.

16.5.5.7. Сливы гексана, не содержащие пестициды, – собирать в отдельные склянки с этикетками «Слив гексана» и регенерировать в соответствии с процедурой, приведённой в приложении С.2.

16.5.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 2 лет, владеющие техникой хроматографического анализа и освоившие методику.

16.5.7. Условия выполнения измерений

См. 15.4.7.

16.5.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации пестицидов производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592 с помощью стеклянного батометра. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Из батометра пробу без фильтрования переносят в стеклянные бутылки вместимостью 1 дм³ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой (или алюминиевой фольгой) корковыми или полиэтиленовыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается.

Пробы воды хранят не более 10 сут. при температуре от 5 °С до 7 °С.

Если требуется более длительное хранение, пробы воды экстрагируют гексаном в соответствии с разделом 16.5.10. Гексановые экстракты хранят только в стеклянной посуде с притёртыми пробками в темноте при температуре от 5 °С до 7 °С. Срок хранения неочищенных экстрактов – не более 10 сут., очищенных – до 3 мес.

16.5.9. Подготовка к выполнению измерений

16.5.9.1. Приготовление растворов и реактивов

16.5.9.1.1. Гексан

Каждую новую партию гексана проверяют введением в хроматограф соответствующей аликвоты. Наличие на хроматограмме пиков посторонних веществ указывает на необходимость очистки. Аликвоту 60-65 см³ гексана следует упарить сначала в аппарате Кудерны-Даниша до объёма 4-5 см³ и окончательно отдуть азотом или очищен-

ным воздухом до $1,0 \text{ см}^3$ в градуированной пробирке вместимостью 5 см^3 . Далее вводят в хроматограф аликвоту полученного гексана и при наличии пиков, совпадающих по времени удерживания с определяемыми пестицидами, проводят очистку гексана перегонкой согласно С.2.1, приложение С. При уменьшении количества и величины пиков посторонних веществ повторно проводят очистку вторичной перегонкой. Если при повторной проверке полученного гексана по-прежнему присутствуют мешающие определению пики, проводят очистку в соответствии с С.2.2, приложение С.

16.5.9.1.2. Дистиллированная вода, очищенная гексаном

В делительную воронку помещают 1 дм^3 дистиллированной воды, добавляют 10 см^3 гексана и интенсивно встряхивают 2-3 мин. Очищенную воду хранят в плотно закрытой склянке.

16.5.9.1.3. Сульфат натрия безводный

Прокаливают в фарфоровой чашке сульфат натрия в муфельной печи при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в эксикаторе.

16.5.9.1.4. Раствор сульфата натрия, 13 %-ный

Растворяют 130 г безводного сульфата натрия в дистиллированной воде и доводят объём раствора до 1 дм^3 . Приготовленный раствор очищают, экстрагируя его 20 см^3 гексана.

16.5.9.1.5. Раствор гидрокарбоната натрия, 0,5 %-ный

Растворяют 1 г гидрокарбоната натрия в 200 см^3 дистиллированной воды. Приготовленный раствор очищают, экстрагируя его 10 см^3 гексана.

16.5.9.1.6. Раствор сульфата тетрабутиламмония, 3 %-ный

Раствор тетрабутиламмония (ТБА) готовят непосредственно перед употреблением. Для этого к 11 см^3 15 %-ного водного раствора сульфата тетрабутиламмония приливают 38 см^3 дистиллированной воды и добавляют 12,5 г сернистоокислого натрия. Приготовленный раствор ТБА очищают трёхкратной экстракцией гексаном объёмами по 10 см^3 .

16.5.9.1.7. Раствор серной кислоты, 1 %-ный

Растворяют $1,1 \text{ см}^3$ концентрированной серной кислоты в 200 см^3 дистиллированной воды, очищенной гексаном.

16.5.9.1.8. Раствор азотной кислоты, 6 моль/ дм^3

Растворяют 50 см^3 концентрированной азотной кислоты при помешивании в 150 см^3 дистиллированной воды.

16.5.9.1.9. Медь металлическая, опилки или крупка

Опилки получают, обрабатывая слиток меди напильником или ножовкой по металлу. Изменяя силу нажима на напильник или но-

жовку, добиваются того, чтобы размер крупинок меди составлял 0,2-0,5 мм. Предназначенные для получения медных опилок напильник или полотно ножовки должны быть обезжирены промыванием последовательно ацетоном и гексаном.

Медная крупка нужного размера может быть получена восстановлением в токе водорода при температуре 300 °С отсееанного оксида меди.

Полученные медные опилки или медную крупку помещают в бюкс и активируют их обработкой раствором азотной кислоты в течение 20-30 с. После этого опилки или крупку промывают дистиллированной водой 4-5 раз и затем 5-6 раз ацетоном. После ацетона медные опилки или крупку промывают 3-4 раза гексаном. Хранят активированные медные опилки или крупку в бюксе под слоем гексана 2 суток, после чего необходимо провести повторное активирование. Наиболее целесообразно активировать такое количество меди, которое необходимо на один день работы.

Альтернативная процедура получения активированной меди приведена в приложении D.

16.5.9.2. Приготовление градуировочных растворов ГХБ, альфа-ГХЦГ, бета-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, дигидрогептахлора, ди-кофола, 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ, трифлуралина

16.5.9.2.1. Градуировочные растворы пестицидов готовят из ГСО в соответствии с инструкцией по их применению для получения необходимых концентраций, используя в качестве растворителей гексан и ацетон. При отсутствии ГСО допускается приготовление градуировочных растворов из аттестованных растворов, методика приготовления которых приведена в приложении В.4. Растворы в гексане используют для приготовления градуировочных образцов при хроматографировании, растворы в ацетоне – в качестве добавок в пробы природной воды при определении коэффициентов пересчёта и при внутрिलाбораторном контроле.

16.5.9.2.2. Градуировочные растворы смеси пестицидов готовят в мерных колбах вместимостью 50 см³, отмеряя пипетками в колбу объёмы растворов соответствующих концентраций, указанные в таблицах 16.12 и 16.13. Объём смеси доводят гексаном до 50 см³. Приписываемое значение концентрации каждому пестициду в смеси указано в таблицах 16.12 и 16.13.

Градуировочные растворы смесей пестицидов хранят в холодильнике в плотно закрытых склянках не более 3 мес.

Таблица 16.12

Массовые концентрации пестицидов в градуировочных растворах (смесь 1)

Номер раствора	Состав раствора	Концентрация раствора пестицида, мкг/см ³	Объем раствора, вносимый в мерную колбу, см ³	Концентрация пестицида в смеси, мкг/см ³
1	ГХБ	0,200	0,5	0,0020
	Альфа-ГХЦГ	0,200	0,5	0,0020
	Бета-ГХЦГ	0,200	2,5	0,0100
	Гамма-ГХЦГ	0,200	0,5	0,0020
	Дигидрогептахлор	0,200	1,2	0,0048
	Трифлуралин	0,200	1,2	0,0048
	4,4'-ДДЕ	0,200	1,2	0,0048
	4,4'-ДДД	0,200	2,5	0,0100
	4,4'-ДДТ	0,200	5,0	0,0200
	Дикофол	0,200	5,0	0,0200
2	ГХБ	0,200	1,2	0,0048
	Альфа-ГХЦГ	0,200	1,2	0,0048
	Бета-ГХЦГ	0,200	6,2	0,0248
	Гамма-ГХЦГ	0,200	1,2	0,0048
	Дигидрогептахлор	0,200	3,0	0,0120
	Трифлуралин	0,200	3,0	0,0120
	4,4'-ДДЕ	0,200	3,0	0,0120
	4,4'-ДДД	0,200	6,2	0,0248
	4,4'-ДДТ	10,00	0,25	0,0500
	Дикофол	10,00	0,25	0,0500
3	ГХБ	0,200	2,5	0,0100
	Альфа-ГХЦГ	0,200	2,5	0,0100
	Бета-ГХЦГ	10,00	0,25	0,0500
	Гамма-ГХЦГ	0,200	2,5	0,0100
	Дигидрогептахлор	0,200	6,2	0,0248
	Трифлуралин	0,200	6,2	0,0248
	4,4'-ДДЕ	0,200	6,2	0,0248
	4,4'-ДДД	10,00	0,25	0,0500
	4,4'-ДДТ	10,00	0,5	0,1000
	Дикофол	10,00	0,5	0,1000
4	ГХБ	0,200	5,0	0,0200
	Альфа-ГХЦГ	0,200	5,0	0,0200
	Бета-ГХЦГ	10,00	0,5	0,1000
	Гамма-ГХЦГ	0,200	5,0	0,0200
	Дигидрогептахлор	10,00	0,25	0,0500
	Трифлуралин	10,00	0,25	0,0500
	4,4'-ДДЕ	10,00	0,25	0,0500
	4,4'-ДДД	10,00	0,5	0,1000
	4,4'-ДДТ	10,00	1,0	0,2000
	Дикофол	10,00	1,0	0,2000

Окончание таблицы 16.12

Номер раствора	Состав раствора	Концентрация раствора пестицида, мкг/см ³	Объем раствора, вносимый в мерную колбу, см ³	Концентрация пестицида в смеси, мкг/см ³
5	ГХБ	10,00	0,25	0,0500
	Альфа-ГХЦГ	10,00	0,25	0,0500
	Бета-ГХЦГ	10,00	1,5	0,3000
	Гамма-ГХЦГ	10,00	0,25	0,0500
	Дигидрогептахлор	10,00	0,75	0,1500
	Трифлуралин	10,00	0,75	0,1500
	4,4'-ДДЕ	10,00	0,75	0,1500
	4,4'-ДДД	10,00	1,5	0,3000
	4,4'-ДДТ	10,00	2,5	0,5000
	Дикофол	10,00	2,5	0,5000

Таблица 16.13

Массовые концентрации пестицидов в градуировочных растворах (смесь 2)

Номер раствора	Состав раствора	Концентрация раствора пестицида, мкг/см ³	Объем раствора, вносимый в мерную колбу, см ³	Концентрация пестицида в смеси, мкг/см ³
1	Альфа-ГХЦГ	0,200	0,5	0,0020
	Гамма-ГХЦГ	0,200	0,5	0,0020
	Дигидрогептахлор	0,200	1,2	0,0048
2	Альфа-ГХЦГ	0,200	1,2	0,0048
	Гамма-ГХЦГ	0,200	1,2	0,0048
	Дигидрогептахлор	0,200	3,0	0,0120
3	Альфа-ГХЦГ	0,200	2,5	0,0100
	Гамма-ГХЦГ	0,200	2,5	0,0100
	Дигидрогептахлор	0,200	6,2	0,0248
4	Альфа-ГХЦГ	0,200	5,0	0,0200
	Гамма-ГХЦГ	0,200	5,0	0,0200
	Дигидрогептахлор	10,00	0,25	0,0500
5	Альфа-ГХЦГ	10,00	0,25	0,0500
	Гамма-ГХЦГ	10,00	0,25	0,0500
	Дигидрогептахлор	10,00	0,75	0,1500

16.5.9.2.3. При определении коэффициентов пересчёта или в целях внутреннего контроля для внесения добавки в пробу воды готовят градуировочные растворы пестицидов (см. 16.5.9.2.1, 16.5.9.2.2), используя в качестве растворителя ацетон.

В этом случае дозируемый в хроматограф градуировочный раствор смеси пестицидов в гексане готовят следующим образом. В мерный цилиндр с пришлифованной пробкой вместимостью 10 см³ вносят пипеткой 1 см³ гексана и 1 см³ градуировочного раствора смеси

пестицидов в ацетоне и перемешивают содержимое цилиндра, не переворачивая его. Затем добавляют в цилиндр очищенную гексаном дистиллированную воду до общего объёма смеси 10 см³, закрывают цилиндр пробкой и перемешивают смесь встряхиванием в течение 0,5-1,0 мин. Дают смеси расслоиться и используют верхний гексанный слой в качестве градуировочного раствора смеси пестицидов в гексане. Полученную смесь хранят в холодильнике не более 5 сут.

Условия и сроки хранения растворов пестицидов в ацетоне аналогичны таковым для растворов в гексане.

16.5.9.3. Подготовка хроматографических колонок

16.5.9.3.1. Стекланные хроматографические колонки внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м промывают последовательно ацетоном и гексаном, сушат при температуре от 110 °С до 120 °С в сушильном шкафу и заполняют одну колонку носителем с неподвижной фазой SE-30 или OV-17, другую колонку – носителем с фазой ХЕ-60.

Для заполнения хроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединён к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном и гексаном стекловолокна и присоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым концом при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

Заполненную колонку закрывают тампоном из промытого стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку от 40 до 50 см³/мин, выдерживают колонку при температуре от 60 °С до 70 °С в течение 20-30 мин. Затем увеличивают температуру термостата колонок со скоростью от 2 до 3 °С/мин до температуры 230 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8-10 ч.

16.5.9.3.2. Кварцевые капиллярные колонки кондиционируют в соответствии с рекомендациями производителя в прилагаемом паспорте, не подсоединяя к детектору.

16.5.9.4. Подготовка хроматографов

Подготовку хроматографов проводят в соответствии с инструкцией по их эксплуатации. После кондиционирования колонок их под-

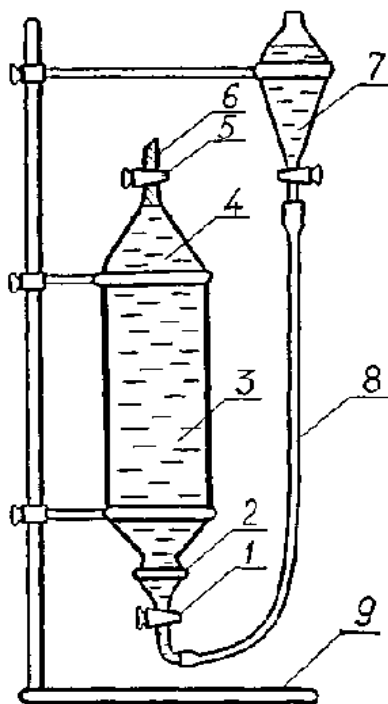
соединяют также и к детекторам, устанавливают расход газаносителя: через набивную колонку (азот) от 30 до 40 см³/мин и от 1,5 до 1,8 см³/мин – через капиллярную (азот или водород).

Устанавливают необходимый режим работы хроматографов. Через 1,5-2 ч после установления заданных параметров (температурного и газового режимов) и стабилизации сигнала детектора вводят несколько раз по 4-5 мм³ градуировочных растворов смесей пестицидов для хроматографа с набивной колонкой или 2 мм³ для хроматографа с капиллярной колонкой и проверяют эффективность хроматографического разделения пестицидов.

16.5.9.5. Подготовка оборудования для микроэкстракции

16.5.9.5.1. Устройство для микроэкстракции

Микроэкстракцию (однократное извлечение пестицидов из пробы воды 2,5 см³ гексана) производят с помощью устройства, представленного на рисунке 16.4. Для наиболее полного отделения малых количеств экстракта последний вытесняют вверх, добавляя после разделения слоев в основную делительную воронку 3 необходимое количество воды из вспомогательной делительной воронки 7.



- 1 – пробка-кран; 2 – кольцо с усами для фиксации пробки-крana;
3 – делительная воронка; 4 – водный слой; 5 – сливной кран; 6 – гексановый экстракт; 7 – вспомогательная делительная воронка; 8 – фторопластовая трубка; 9 – штатив

Рис. 16.4. Схема устройства для микроэкстракции

Для сборки устройства надевают на горло основной делительной воронки проволочное кольцо с усиками 2, с помощью которого пружинками или резиновыми кольцами осуществляют фиксацию пробки-крана 1, и соединяют пробку-кран и вспомогательную воронку фторопластовой трубкой 8, изогнутой соответственно пробке-крану. Соединение фторопластовой трубки со стеклом осуществляется встык с помощью отрезков силиконовой трубки длиной 15-20 мм. Соединение и разъём должны быть выполнены без усилий во избежание поломки стеклянных элементов устройства.

16.5.9.5.2. Подготовка пипетки для отбора микроэкстрактов

Пипетка для отбора микроэкстрактов представляет собой отрезок трубки из силиконовой резины диаметром 5-6 мм, который с одного конца закрыт отрезком стеклянной палочки длиной 5-6 мм или стеклянным шариком. С другого конца в отрезок трубки вставляют сменные пипетки Пастера.

После отбора микроэкстракта одной пробы в пипетке меняют использованный капилляр на другой, чистый, и после этого пипеткой осуществляют отбор микроэкстракта другой пробы.

16.5.9.6. Подготовка дозатора пипеточного

На наконечник дозатора вместо полиэтиленовой насадки одевают отрезок силиконовой трубки длиной 15 мм. В свободный конец отрезка трубки вставляют такую же пипетку Пастера, как и в пипетку для отбора микроэкстрактов.

16.5.9.7. Приготовление фильтра для очистки воздуха

См.16.3.9.5.

16.5.10. Выполнение измерений

16.5.10.1. Холостое измерение

Холостое измерение проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты применяемых реактивов и материалов.

Для выполнения холостого измерения берут 800-1000 см³ дистиллированной воды, очищенной гексаном, тот же объем растворителя, который расходуется на экстракцию одной пробы воды, и проводят последовательно все операции анализа в зависимости от выбранного варианта методики.

Если пики на хроматограмме холостого опыта совпадают по временам удерживания хотя бы с одним пиком какого-либо из опреде-

ляемых пестицидов, то необходимо путём постадийного исследования установить, какой из реактивов загрязнён, и провести его очистку или заменить этим же реактивом, но из другой партии.

16.5.10.2. Выполнение измерений по варианту 1

16.5.10.2.1. Экстракционное извлечение пестицидов

Нефильтрованную пробу воды объёмом 800-1000 см³ переносят из транспортной тары в делительную воронку вместимостью 1000 см³. Дважды ополаскивают транспортную тару ацетоном объёмами по 10 см³ и переносят смывы в делительную воронку, добавляя 20 см³ гексана и выполняют экстрагирование, встряхивая пробу 3 мин и затем ожидая расслоения смеси 15-30 мин.

Затем водную фазу переносят в химический стакан вместимостью 1000 см³, а гексановый экстракт – в коническую колбу (с притёртой стеклянной пробкой) вместимостью 100 см³. Пробу воды возвращают в делительную воронку и ещё раз экстрагируют гексаном объёмом 20 см³. Пробу воды после расслоения сливают в мерный цилиндр вместимостью 1000 см³, измеряя её объем, а гексановый экстракт помещают в ту же колбу (с первым экстрактом).

К объединённому экстракту при непрерывном помешивании добавляют безводный сульфат натрия в количестве 2-5 г (в зависимости от степени эмульгированности экстракта) и затем фильтруют экстракт через слой безводного сульфата натрия (примерно, 3-4 г), помещенного в воронку на подложку из обезжиренной ваты (вата медицинская, промытая гексаном) и предварительно смоченного гексаном до появления первой капли. При необходимости осушенный экстракт собирают в коническую колбу вместимостью 50 см³ с притёртой стеклянной пробкой и хранят в холодильнике не более 1 мес.

Делительную воронку ополаскивают внутри гексаном объёмом 8-10 см³, переносят эту порцию гексана из делительной воронки в коническую колбу вместимостью 100 см³, в которой был объединённый экстракт, обмывают ею стенки колбы и находящийся в колбе сульфат натрия и также фильтруют через слой сульфата натрия в воронке. Колбу и находящийся в ней сульфат ещё раз ополаскивают 8-10 см³ гексана, который затем фильтруют через ту же воронку с сульфатом натрия.

Для дальнейшей обработки весь фильтрат (экстракты и промывные порции гексана) помещают в устройство для концентрирования экстрактов (рисунок 16.1 а, б).

16.5.10.2.2. Предварительное концентрирование

К аппарату Кудерны-Даниша, содержащему полученный осушенный экстракт, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре от 90 °С до 95 °С так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости – следует защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном).

Экстракт упаривают в этих условиях до объёма, примерно, 0,5 см³.

Удаление растворителя длится 10-20 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе. Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают изнутри 2-3 см³ гексана и отсоединяют пробирку с концентратом. Общий объём концентрата должен составлять 4-5 см³.

Если фильтрат гексанового экстракта собирали в колбу с притёртой пробкой для хранения, то после перенесения содержимого колбы в аппарат Кудерны-Даниша колбу ополаскивают дважды гексаном объёмами по 2-3 см³, промывные порции гексана также помещают в аппарат Кудерны-Даниша и после этого осуществляют концентрирование.

Вместо аппарата Кудерны-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом на водяной бане с температурой от 75 °С до 80 °С, не допуская интенсивного кипения гексана, или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 35 °С).

16.5.10.2.3. Очистка экстрактов

Сконцентрированный по 16.5.10.2.2 экстракт количественно переносят в делительную воронку вместимостью 10 см³, приливают пипеткой 1 см³ концентрированной серной кислоты, несколько раз аккуратно переворачивают делительную воронку и дают смеси расслоиться. Обработку экстракта серной кислотой повторяют, меняя последнюю до тех пор, пока слой кислоты не будет оставаться бесцветным.

Всю кислоту, пошедшую на обработку экстракта, собирают в пробирку вместимостью 10 см³ для последующего определения трифлуралина (см. 16.5.10.4).

Обработанный серной кислотой экстракт промывают последовательно 2-3 см³ дистиллированной воды, очищенной гексаном, 1-2 раза по 2-3 см³ 0,5 %-ным раствором гидрокарбоната натрия до отсутствия

кислой реакции по универсальной индикаторной бумаге и снова 2 раза дистиллированной водой.

16.5.10.2.4. Окончательное концентрирование экстрактов

Очищенный по 16.5.10.2.3 экстракт переносят в градуированную пробирку с притёртой пробкой вместимостью 5 см³. Делительную воронку, в которой осуществляли очистку экстракта, обмывают изнутри дважды гексаном объёмами по 0,5 см³ и промывные порции гексана объединяют с экстрактом в пробирке. Содержащийся в пробирке экстракт доводят точно до 1,0 см³ упариванием струёй азота или очищенного воздуха либо добавлением по каплям гексана. Далее аликвоту экстракта вводят в испаритель хроматографа. Если игла используемого микрошприца не достаёт до уровня гексанового экстракта, допускается прилить в пробирку 4-5 см³ дистиллированной воды, очищенной гексаном, так чтобы можно было отобрать аликвоту пробы. Если экстракт оставляют на хранение, воду следует добавить непосредственно перед отбором аликвоты для хроматографирования.

16.5.10.3. Выполнение измерений по варианту 2

16.5.10.3.1. Микроэкстракционное извлечение пестицидов

В основную делительную воронку установки для микроэкстракции (рисунок 16.4) вместимостью 1000 см³ с помощью мерного цилиндра помещают нефильтрованную пробу воды объёмом 800-1000 см³. Если объём пробы в транспортной таре превышает объём аликвоты, взятой для анализа, его следует измерить и отбросить. Ополаскивают транспортную тару ацетоном дважды по 10 см³, смывы переносят в воронку с пробой, если вода из транспортной тары использована полностью. Если часть пробы отброшена, смывы переносят в мерный цилиндр, перемешивают, отбирают часть пропорционально отброшенной воде, а остаток добавляют к пробе в воронку. Добавляют в воронку 80-100 см³ раствора сульфата натрия и приливают градуированной пипеткой от 2,0 до 2,5 см³ гексана. Закрывают делительную воронку пробкой-краном, закрепляют пробку-кран с помощью пружинок или резиновых колец и энергично экстрагируют пробу в течение 3 мин, затем основную делительную воронку помещают в штатив установки сливным отростком вверх. После расслоения фаз (через 15-30 мин) соединяют пробку-кран с уравнительной трубкой, подсоединённой другим концом к сливному отростку вспомогательной делительной воронки, и вытесняют экстракт вместе с эмульсией через сливной кран основной делительной воронки в её сливной отросток. Экстракт вместе с эмульсией переносят в градуированную пробирку

вместимостью 5 см³ пипеткой для отбора микроэкстрактов (см. 16.5.9.5.2), закрывают пробирку стеклянной пробкой и центрифугируют в течение 5 мин при 3000 об/мин.

В случае, если после центрифугирования значительная часть гексанового экстракта находится в виде эмульсии, осторожно круговыми движениями перемешивают экстракт с помощью пипетки, опустив в экстракт капилляр. Налипшую на кончик капилляра гелеобразную массу удаляют из пробирки и, в случае необходимости, повторяют центрифугирование.

16.5.10.3.2. Очистка экстрактов

В делительную воронку вместимостью 10 см³ с помощью дозатора пипеточного помещают 1,5 см³ экстракта, полученного по 16.5.10.3.1. Туда же приливают 1 см³ концентрированной серной кислоты и осторожно встряхивают делительную воронку несколько раз. Дают слоям разделиться и удаляют из делительной воронки серную кислоту. Если слой серной кислоты окрашен, обработку повторяют. Все порции серной кислоты, пошедшие на очистку экстракта, собирают в пробирку с притёртой пробкой вместимостью 10 см³ для дальнейшего определения трифлуралина (см. 16.5.10.4).

Обработанный серной кислотой экстракт промывают 2 см³ дистиллированной воды, очищенной гексаном, затем 1-2 раза (до отсутствия кислой реакции по универсальной индикаторной бумаге) 0,5 %-ным раствором гидрокарбоната натрия порциями по 2 см³ и после этого 2 раза дистиллированной водой объёмами по 2 см³.

16.5.10.3.3. Окончательное концентрирование экстрактов

Очищенный по 16.5.10.3.2 экстракт из делительной воронки переносят в градуированную пробирку с притёртой пробкой вместимостью 5 см³. Делительную воронку, в которой осуществляли очистку экстракта, 2 раза обмывают внутри гексаном объёмами по 0,3-0,5 см³ и промывные порции гексана объединяют с экстрактом в пробирке. Объём очищенного экстракта доводят до 1,0 см³, упаривая струёй азота или очищенного пропусканием через фильтр воздуха, либо добавляя по каплям гексан. Далее аликвоту экстракта вводят в испаритель хроматографа. Если игла используемого микрошприца не достаёт до уровня гексанового экстракта, допускается прилить в пробирку 4-5 см³ дистиллированной воды, очищенной гексаном, так чтобы можно было отобрать аликвоту пробы. Если экстракт оставляют на хранение, воду следует добавить непосредственно перед отбором аликвоты для хроматографирования.

16.5.10.4. Выделение трифлуралина

В делительную воронку вместимостью 100 или 250 см³ вносят такой объём очищенной гексаном дистиллированной воды, который в 30 раз превышает объём пошедшей на очистку экстракта серной кислоты. Туда же количественно переносят объединённые порции использованной на очистку экстрактов серной кислоты и перемешивают содержимое. Затем в делительную воронку вносят 1,5 см³ гексана градуированной пипеткой вместимостью 2 см³ и энергично встряхивают в течение 5 мин. Дают смеси отстояться и отбрасывают водный слой.

Гексановый экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 10 см³. Делительную воронку, в которой осуществляли экстрагирование трифлуралина, обмывают изнутри дважды гексаном объёмами по 0,5-1,0 см³ и промывные порции гексана объединяют с экстрактом в делительной воронке вместимостью 10 см³. Экстракт промывают очищенной гексаном дистиллированной водой, 0,5 %-ным раствором гидрокарбоната натрия, и ещё раз дистиллированной водой, переносят в пробирку с притёртой пробкой вместимостью 5 см³ и доводят до объёма 1,0 см³ так, как это описано в 16.5.10.3.3. После этих операций экстракт готов для хроматографирования.

16.5.10.5. Хроматографирование экстрактов

16.5.10.5.1. Хроматографирование экстракта каждой пробы осуществляют на двух хроматографах, один из которых снабжён колонкой с неподвижной фазой SE-30 или OV-17, а другой – колонкой с фазой ХЕ-60; допускается использование одного из хроматографов с набивной колонкой и одного с капиллярной. При работе с капиллярными колонками допускается работать на одном хроматографе. Однако при сомнении в корректности идентификации веществ следует проверить её на колонке с фазой другой полярности.

На хроматографе, снабженном колонкой с фазой ХЕ-60, записывают хроматограмму градуировочного раствора пестицидов (смесь 1). На фазе SE-30 или OV-17 плохо разделяются ГХБ, бета-ГХЦГ и гамма-ГХЦГ, а также дикофол и дигидрогептахлор. Поэтому для лучшей идентификации определяемых пестицидов на хроматографе, снабженном колонкой с фазой SE-30 или OV-17, записывают последовательно хроматограммы градуировочных растворов пестицидов как смеси 1, так и смеси 2.

В испарители обоих хроматографов вводят по 5-6 мм³ соответствующих стандартных растворов и определяют времена удерживания

хроматографических пиков пестицидов. При работе с капиллярной колонкой объём вводимой аликвоты составляет 2 мм³. Этот параметр необходимо проверять ежедневно перед началом определения после стабилизации температурного и газового режимов и сигнала детектора.

Трифлуралин определяют, хроматографируя на обоих хроматографах экстракт одной и той же пробы, приготовленный по 16.5.10.4. Пестициды идентифицируют, сравнивая времена удерживания на хроматограммах пробы с временами удерживания, установленными при хроматографировании градуировочных растворов на колонках с соответствующими неподвижными фазами.

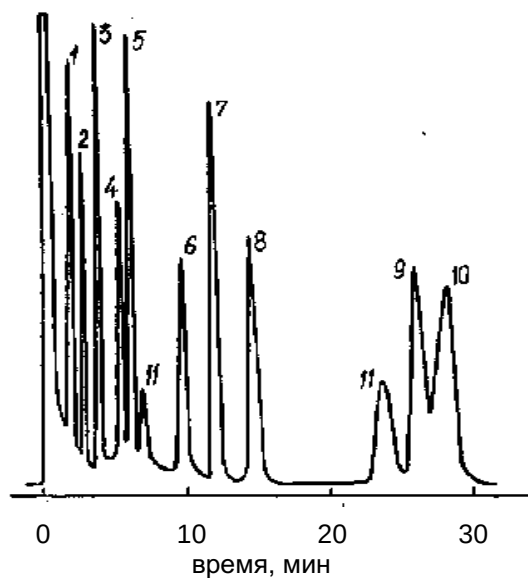
16.5.10.5.2. Условия хроматографического анализа следует устанавливать для каждого конкретного хроматографа свои, исходя из рекомендуемых ниже для прибора с набивной колонкой:

- температура испарителя.....от 220 °С до 230 °С;
- температура колонки.....от 190 °С до 210 °С;
- температура детектора.....от 270 °С до 280 °С;
- расход азота через колонку.....от 30 до 40 см³/мин;
- расход азота на поддув детектора – в соответствии с инструкцией по его эксплуатации;
- скорость диаграммной ленты.....240 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от определяемых концентраций;
- объёмы вводимых в хроматограф аликвот градуировочного раствора и пробы должны быть одинаковы.

В случае работы с капиллярными колонками режим хроматографа подбирают близкий к приведённому ниже:

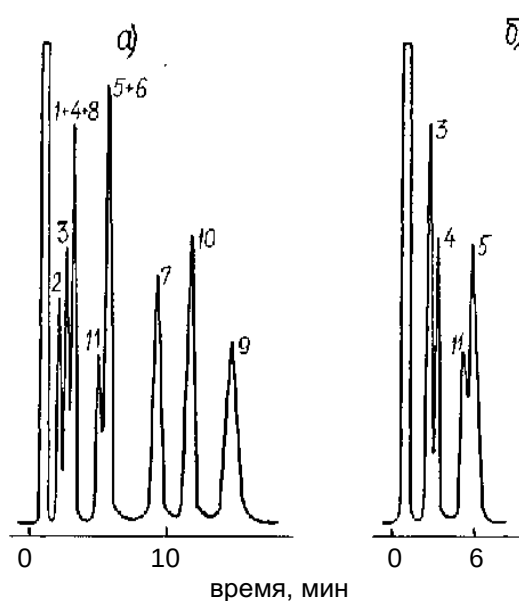
- температура испарителя.....от 230 °С до 250 °С;
- температура колонки программируется: начальная стадия – изотермический режим в диапазоне от 110 °С до 130 °С в течение 1-2 мин, затем повышение температуры до 250 °С со скоростью от 10 °С/мин до 15 °С/мин;
- температура детектора от 270 °С до 280 °С;
- расход азота через колонку от 1,5 до 2,0 см³/мин;
- деление потока устанавливают от 1:5 до 1:10;
- расход азота на поддув детектора – в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

16.5.10.5.3. Примеры хроматограмм представлены на рисунках 16.5, 16.6 и 16.7.



1 – ГХБ; 2 – трифлуралин; 3 – альфа-ГХЦГ; 4 – гамма-ГХЦГ;
 5 – дигидрогептахлор; 6 – дикофол; 7 – 4,4'-ДДЕ; 8 – бета-ГХЦГ;
 9 – 4,4'-ДДД; 10 – 4,4'-ДДТ; 11 – пики хроматографической системы

Рис. 16.5. Хроматограмма градуировочного раствора смеси 1 пестицидов на колонке с неподвижной фазой XE-60

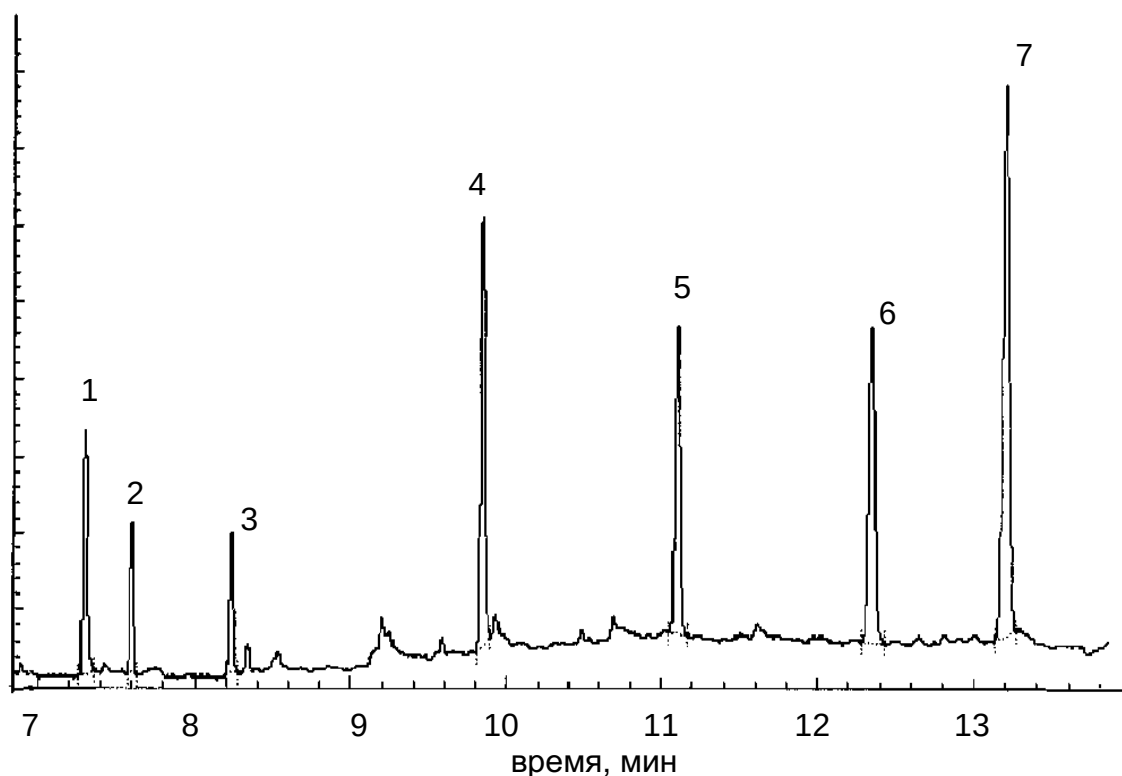


а – смесь 1

б – смесь 2

1 – ГХБ; 2 – трифлуралин; 3 – альфа-ГХЦГ; 4 – гамма-ГХЦГ;
 5 – дигидрогептахлор; 6 – дикофол; 7 – 4,4'-ДДЕ; 8 – бета-ГХЦГ;
 9 – 4,4'-ДДД; 10 – 4,4'-ДДТ; 11 – пики хроматографической системы

Рис. 16.6. Хроматограммы градуировочного раствора пестицидов смеси 1 и смеси 2 на колонке с неподвижной фазой SE-30



1 – гексахлорбензол; 2 – альфа-ГХЦГ; 3 – гамма-ГХЦГ; 4 – дикофол; 5 – 4,4'-ДДЕ; 6 – 4,4'-ДДД; 7 – 4,4'-ДДТ

Рис. 16.7. Хроматограмма градуировочного раствора смеси некоторых пестицидов на капиллярной колонке НР-50+

Пестицид считается идентифицированным только в том случае, если соответствующий ему пик имеет место на хроматограммах, полученных как на колонке с фазой ХЕ-60, так и на колонке с фазой SE-30 или OV-17. Если, например, на хроматограмме, полученной на колонке с фазой ХЕ-60, имеется пик, соответствующий по времени удерживания 4,4'-ДДЕ, а на хроматограмме, полученной на колонке с фазой SE-30 или OV-17, пик, соответствующий 4,4'-ДДЕ, отсутствует (или в случае обратной ситуации), то делают вывод об отсутствии в пробе воды этого вещества.

Если массовая концентрация пестицида в экстракте превышает верхний предел аттестованного диапазона измерений, экстракты, полученные по 16.5.10.2.4, 16.5.10.3.3 и 16.5.10.4, разбавляют гексаном таким образом, чтобы массовая концентрация определяемого пестицида в разбавленном экстракте находилась в пределах аттестованного диапазона массовых концентраций. Для этого сухой чистой пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают $0,5\text{ см}^3$ экстракта, помещают в мерную колбу вместимостью 5 или 10 см^3 , доводят до метки гексаном

и перемешивают.

16.5.10.5.4. Величины коэффициентов пересчета в той или иной степени зависят от варианта определения (см. 16.5.10.2 или 16.5.10.3), от применяемого оборудования для концентрирования экстрактов, а также от состава анализируемой воды. Поэтому коэффициенты пересчёта необходимо определять в каждой лаборатории для различных типов вод и оборудования для концентрирования экстрактов, используя тот вариант определения, который применяется в данной лаборатории.

Для определения коэффициентов пересчёта анализируют две пробы природной воды данного типа объёмом по 800 см³, в одну из которых внесена добавка градуировочного раствора смеси 1 в ацетоне объёмом 1,0 см³ с концентрациями пестицидов, близкими к встречающимся в реальных пробах воды. Анализ проводят по 16.5.10.2 или 16.5.10.3 и 16.5.10.4 в зависимости от того, какой вариант определения будет применяться. Анализ проб с добавками и без добавок осуществляют в 3-5 повторностях. С водой иного типа анализ проводят вновь.

Коэффициенты пересчёта для каждого пестицида находят по формуле, приведенной в 16.5.11.2.

Значения коэффициентов пересчёта k , полученные при метрологической аттестации настоящей методики, приведены в таблице 16.14.

Таблица 16.14

Ориентировочные коэффициенты пересчёта

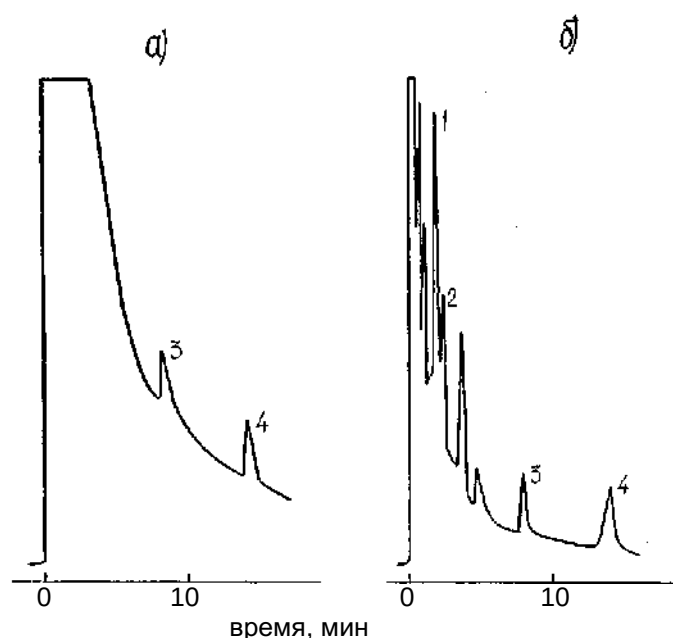
Пестицид	Величины коэффициентов пересчёта при определении	
	по варианту 1	по варианту 2
Гексахлорбензол	1,22	0,80
Альфа-ГХЦГ	1,38	0,92
Бета-ГХЦГ	1,59	1,11
Гамма-ГХЦГ	1,38	0,92
Дигидрогептахлор	1,25	0,86
Трифлуралин	1,16	0,79
4,4'-ДДЕ	1,15	0,77
4,4'-ДДД	1,15	0,74
4,4'-ДДТ	1,15	0,75
Дикофол	1,40	0,90

16.5.10.6. Устранение мешающих влияний

16.5.10.6.1. Газохроматографическому определению пестицидов мешают некоторые соединения, не разрушающиеся при обработке

экстракта концентрированной серной кислотой и имеющие времена удерживания, близкие к таковым для определяемых пестицидов. К таким соединениям относятся полихлорбифенилы (ПХБ), хлорированные парафины, галоваксы (полихлорнафталины), токсафены, тиодан, сероорганические вещества, сероводород и элементарная сера, эфиры фталевой кислоты и некоторые другие.

Если при хроматографировании экстракта по 16.5.10.5 наблюдается значительная перегрузка начальной части хроматограммы в области выхода пиков альфа- и гамма-ГХЦГ (см. рисунок 16.8), осуществляют дополнительную очистку экстракта от элементарной серы и (или) содержащих серу соединений раствором ТБА в присутствии сульфита натрия или активированной медью.



а – хроматограмма экстракта из природной воды до её обработки активированной медью; б – хроматограмма экстракта из природной воды после её обработки активированной медью;
1 – альфа-ГХЦГ; 2 – гамма-ГХЦГ; 3 – 4,4'-ДДЕ; 4 – 4,4'-ДДТ

Рис. 16.8. Хроматограммы экстракта из природной воды, содержащей сероводород

16.5.10.6.2. Для очистки экстракта от элементарной серы и содержащих серу соединений раствором ТБА в присутствии сульфита натрия с помощью дозатора пипеточного или пипетки для отбора микроэкстрактов очищенный серной кислотой экстракт количественно переносят в делительную воронку вместимостью 10 см³. Затем в неё добавляют пипеткой 1 см³ изопропилового спирта и 1 см³ раствора ТБА. Содержимое воронки встряхивают в течение 1 мин.

Если при этом сульфит натрия, содержащийся в растворе ТБА, не выпадает в осадок, то его добавляют к смеси в делительной воронке порциями примерно по 100 мг до тех пор, пока добавленная порция не выпадет в осадок. После этого к содержимому в делительной воронке добавляют 5 см³ дистиллированной воды, очищенной гексаном, встряхивают и нижний водный слой отделяют, сливая его в химический стакан вместимостью 50 см³. Гексановый экстракт фильтруют через предварительно смоченный гексаном сульфат натрия (2-3 г) в градуированную пробирку с притёртой пробкой вместимостью 10 см³. Водный слой возвращают в делительную воронку и экстрагируют ещё раз 3 см³ гексана. После этого водный слой отбрасывают, а гексановый экстракт фильтруют через ту же порцию сульфата натрия. Слой сульфата натрия промывают 1,0-1,5 см³ гексана. Очищенный экстракт концентрируют под струёй азота или очищенного воздуха до 1,0 см³. Далее аликвоту экстракта вводят в испаритель хроматографа.

16.5.10.6.3. Для очистки экстракта от элементарной серы и содержащих серу соединений активированной медью с помощью дозатора пипеточного или пипетки для отбора микроэкстрактов очищенный серной кислотой экстракт количественно переносят в градуированную пробирку с притёртой пробкой вместимостью 5 см³. Добавляют туда небольшое количество (на кончике скальпеля) активированной меди. Закрывают пробирку пробкой и оставляют на 15-20 мин, периодически встряхивая пробирку, но не переворачивая.

Если вся добавленная порция меди покрылась черным налётом, добавляют в пробирку с экстрактом ещё порцию меди и вновь оставляют, периодически встряхивая пробирку (если сплошное почернение медных опилок или крупки происходит ранее, чем через 15-20 мин, то новую порцию добавляют, не ожидая истечения этого времени). Медь добавляют до тех пор, пока очередная её порция через 15-20 мин после добавления не останется без изменений или только немного потемнеет (экстракт при этом зачастую мутнеет от образующегося сульфида меди).

По завершении процесса очистки экстракта в пробирку приливают 2-3 см³ дистиллированной воды, очищенной гексаном, закрывают пробирку пробкой и центрифугируют в течение 0,5-1 мин при 3000 об/мин. Объём экстракта доводят до 1,0 см³ гексаном и аликвоту экстракта вводят в испаритель хроматографа.

16.5.10.6.4. В пробах воды наряду с определяемыми пестицидами могут присутствовать ПХБ, галоваксы, терфенилы и подобные группы соединений. Это проявляется, как правило, в регистрации на хро-

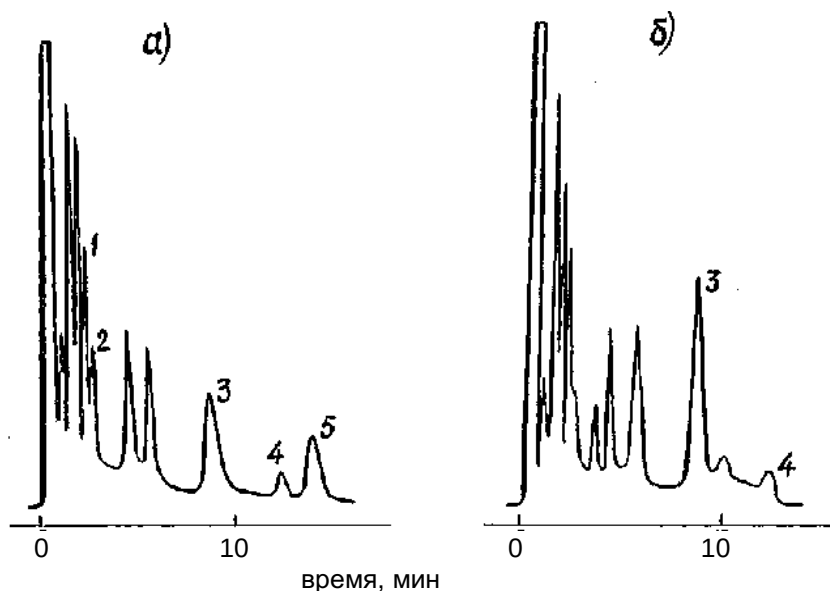
матограмме большого количества пиков, по временам удерживания зачастую совпадающих с пиками определяемых пестицидов, а также пиков со временами удерживания большими, чем время удерживания 4,4'-ДДТ. В таких случаях экстракты подвергают щелочному дегидрохлорированию.

Для щелочного дегидрохлорирования 1 см^3 гексанового экстракта, очищенного серной кислотой по 16.5.10.2.3 или 16.5.10.3.2 и, если необходимо, от сернистых соединений (см. 16.5.10.6.2 или 16.5.10.6.3), количественно переносят в плоскодонную коническую колбу со шлифом вместимостью 25 см^3 , добавляют 0,4-0,5 г плавленого гидроксида калия (4-5 гранул) и 2 см^3 этилового спирта. К колбе подсоединяют шариковый холодильник и помещают её на нагретую до температуры от $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ магнитную мешалку. В качестве перемешивающего элемента используют активатор, запаянный в стеклянную трубку или тефлоновую оболочку длиной 10-20 мм и диаметром 3-5 мм. Содержимое колбы нагревают, перемешивая при этой температуре в течение 30 мин с момента растворения гранул гидроксида калия.

После окончания нагревания колбу вместе с холодильником поднимают над магнитной мешалкой. Через 5-10 мин промывают 3-5 см^3 гексана из пипетки внутреннюю часть холодильника, отсоединяют колбу от холодильника, промывают 1 см^3 гексана внешнюю часть его шлифа, собирая промывную порцию гексана в реакционную колбу. Содержимое колбы переносят в делительную воронку вместимостью 25 см^3 , колбу ополаскивают 2 см^3 гексана, смывая его в ту же делительную воронку. Туда же добавляют 10 см^3 дистиллированной воды, очищенной гексаном, и перемешивают, переворачивая делительную воронку. После разделения слоёв нижний водно-спиртовый слой сливают в исходную (реакционную) колбу, а гексановый экстракт в другую делительную воронку. Водно-спиртовый слой возвращают в первую делительную воронку и повторно экстрагируют 2-3 см^3 гексана. Объединённый гексановый экстракт во второй делительной воронке промывают дважды 1 %-ным раствором серной кислоты объёмами по 2 см^3 , а затем очищенной гексаном дистиллированной водой и 0,5 %-ным раствором гидрокарбоната натрия до отсутствия кислой реакции по универсальной индикаторной бумаге и опять дистиллированной водой. Полученный таким образом гексановый экстракт сушат фильтрованием через 2-3 г безводного сульфата натрия в градуированную пробирку вместимостью 5 см^3 . Слой сульфата натрия промывают 1,0-1,5 см^3 гексана в ту же пробирку и упаривают

струей азота или очищенного воздуха при комнатной температуре до объёма 1,0 см³ и аликвоту экстракта вводят в испаритель хроматографа.

Пример хроматограмм экстракта пробы воды до и после дегидрохлорирования представлен на рисунке 16.9.



а – хроматограмма экстракта из природной воды без щелочного дегидрохлорирования; б – хроматограмма экстракта из природной воды после щелочного дегидрохлорирования;
1 – альфа-ГХЦГ; 2 – гамма-ГХЦГ; 3 – 4,4'-ДДЕ; 4 – компонент ПХБ;
5 – 4,4'-ДДТ

Рис. 16.9. Хроматограммы экстракта из природной воды

Щелочное дегидрохлорирование осуществляют с идентификационными целями. В процессе дегидрохлорирования от молекул ГХЦГ, 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДД, дигидрогептахлора отщепляются молекулы HCl. Это приводит к тому, что после дегидрохлорирования аналитические сигналы (пики), соответствующие альфа-ГХЦГ, бета-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДД, дигидрогептахлору, на хроматограмме исчезают. При этом пик 4,4'-ДДЕ в той или иной степени возрастает за счёт образования этого соединения из 4,4'-ДДТ.

Если же в пробе воды присутствуют галоваксы, ПХБ, терфенилы, молекулы которых в условиях щелочного дегидрохлорирования не изменяются, и пики этих соединений на хроматограммах совпадают с пиками определяемых пестицидов, то после дегидрохлорирования аналитические сигналы, отвечающие альфа-ГХЦГ, бета-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДД или дигидрогептахлору, останутся неизменными или несколько уменьшенными. Таким образом, идентифи-

кацию пестицида (альфа-ГХЦГ, бета-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДД или дигидрогептахлора), пик которого на хроматограмме после дегидрохлорирования экстракта остался, следует считать недостоверным.

16.5.11. Вычисление и оформление результатов измерений

16.5.11.1. Расчет массовой концентрации пестицидов

Массовую концентрацию ГХБ, альфа-ГХЦГ, бета-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, дигидрогептахлора, дикофола, трифлуралина определяют по хроматограмме, полученной на колонке с неподвижной фазой ХЕ-60; 4,4'-ДДД и 4,4'-ДДТ – по хроматограмме, полученной на колонке с фазой SE-30, а массовая концентрация 4,4'-ДДЕ может быть определена по хроматограмме, полученной на любой из выше приведённых колонок.

Если анализ проб воды осуществляли по варианту 1, то массовую концентрацию каждого пестицида X , мкг/дм³, рассчитывают по формулам

$$X = \frac{C_{\text{гр}} \cdot h_x \cdot V_1 \cdot k \cdot \eta}{h_{\text{гр}} \cdot V_2} \quad (16.10)$$

или

$$X = \frac{C_{\text{гр}} \cdot S_x \cdot V_1 \cdot k \cdot \eta}{S_{\text{гр}} \cdot V_2}, \quad (16.11)$$

где $C_{\text{гр}}$ – массовая концентрация пестицида в градуировочном растворе смеси пестицидов, мкг/см³;

h_x – высота пика определяемого пестицида на хроматограмме экстракта из пробы воды, мм (при регистрации аналитического сигнала на самописце); мВ или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

V_1 – объём экстракта после концентрирования, см³ ($V_1 = 1$ см³);

k – коэффициент пересчёта;

η – степень разбавления экстракта; при работе без разбавления экстракта $\eta = 1$;

$h_{\text{гр}}$ – высота пика определяемого пестицида на хроматограмме градуировочного раствора смеси пестицидов, мм (при регистрации аналитического сигнала на самописце); мВ или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

V_2 – объём пробы воды, взятый для анализа, дм³;

S_x – площадь пика определяемого пестицида на хроматограмме экстракта из пробы воды, мм² (при регистрации аналитического сигнала на самописце); мВ·с или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала);

$S_{гр}$ – площадь пика определяемого пестицида на хроматограмме градуировочного раствора смеси пестицидов, мм² (при регистрации аналитического сигнала на самописце); мВ·с или отн. ед. (при компьютерной обработке сигнала).

Если анализ осуществляли по варианту 2, то массовую концентрацию каждого пестицида X , мкг/дм³, рассчитывают по формулам

$$X = \frac{C_{гр} \cdot h_x \cdot (V_3 - a) \cdot k \cdot \eta}{h_{гр} \cdot V_2} \quad (16.12)$$

или

$$X = \frac{C_{гр} \cdot S_x \cdot (V_3 - a) \cdot k \cdot \eta}{S_{гр} \cdot V_2}, \quad (16.13)$$

где V_3 – объём гексана, взятый для микроэкстракции, см³;

a – величина, учитывающая потери экстракта, получаемого по 16.5.10.3.1, равная 0,4 см³ при окружающей температуре до 25 °С и 0,5 см³ при температуре свыше 25 °С.

В случае проведения дополнительной очистки экстрактов от элементарной серы и содержащих серу соединений с помощью ТБА (см. 16.5.10.6.2) содержание ГХБ, альфа-ГХЦГ, бета-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, трифлуралина, дигидрогептахлора, дикофола находят умножением X на 1,25, а содержание 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДЕ и 4,4'-ДДД – умножением X на 1,11. При очистке экстрактов от содержащих серу соединений с помощью активированной меди (см. 16.5.10.6.3) корректировку величины X не проводят.

Если та или иная часть аттестованного диапазона концентраций какого-либо пестицида в соответствии с таблицами 16.10 или 16.11 попадает в диапазон нелинейного детектирования, то для этой части диапазона концентраций пестицида строят градуировочный график.

16.5.11.2. Вычисление коэффициентов пересчета

Коэффициент пересчёта k того или иного пестицида вычисляют по формуле

$$k = \frac{C_d}{X' - X}, \quad (16.14)$$

где C_d – массовая концентрация добавки данного пестицида к пробе воды, мкг/дм³;

X' – результат контрольного измерения массовой концентрации пестицида в пробе с известной добавкой (среднее из 3-5 определений), мкг/дм³.

Если анализ проб осуществляли по варианту 1, то величины X' в формуле (16.14) находят по формулам (16.10 и 16.11) при $k = 1$, если анализ осуществляли по варианту 2 – по формулам (16.12 и 16.13) при $k = 1$.

16.5.11.3. Форма представления результатов измерений

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (16.15)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации пестицида, мкг/дм³ (см. таблицы 16.10 и 16.11).

16.5.11.4. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

16.5.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

16.5.12.1. Общие положения

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

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности).

16.5.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

16.5.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5, часть 1.

16.5.13. Проверка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

16.6. РД 52.24.413. Массовая концентрация далапон-натрия и трихлорацетата натрия в водах. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом

16.6.1. Область применения

16.6.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации гербицидов – трихлорацетата натрия (далее – ТХАН) и далапон-натрия в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,02 до 1,00 мг/дм³.

16.6.1.2. Допускается выполнение измерений массовых концентраций далапон-натрия и ТХАН, превышающих 1,00 мг/дм³, при разбавлении гексанового экстракта в соответствии с 16.6.10.5.

16.6.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

16.6.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 16.15.

Таблица 16.15

**Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих
при принятой вероятности Р = 0,95**

Наименование гербицида	Диапазон измерений массовых концентраций X, мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
Далапон-натрий	От 0,02 до 1,00	$0,001 + 0,08 \cdot X$	$0,001 + 0,12 \cdot X$	$0,001 + 0,10 \cdot X$	$0,003 + 0,24 \cdot X$
ТХАН	От 0,02 до 1,00	$0,001 + 0,09 \cdot X$	$0,002 + 0,13 \cdot X$	$0,002 + 0,10 \cdot X$	$0,005 + 0,26 \cdot X$

При выполнении измерений массовой концентрации далапон-натрия и ТХАН свыше $1,00 \text{ мг/дм}^3$ после соответствующего разбавления экстракта погрешности измерения не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 16.15 зависимостям.

16.6.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

16.6.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

16.6.3.1.1. Хроматограф газовый типа Цвет-550, Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2 или аналогичный с электрозахватным детектором (ЭЗД, ДПР, ИРД).

16.6.3.1.2. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

16.6.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с пределом взвешивания 1000 г.

16.6.3.1.4. Микрошприц МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 – 2 шт.

16.6.3.1.5. Секундомер 2-го класса точности по ГОСТ 5072-79.

16.6.3.1.6. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см^3 – 8 шт.; 1000 см^3 – 1 шт.

16.6.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см^3 – 6 шт.; 2 см^3 – 3 шт.; 5 см^3 – 4 шт.; 10 см^3 – 1 шт.

16.6.3.1.8. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см^3 – 10 шт.

16.6.3.1.9. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см^3 – 3 шт.; 50 см^3 – 2 шт.; 100 см^3 – 1 шт.; 250 см^3 – 2 шт.; исполнения 1 вместимостью 1000 см^3 – 3 шт.

16.6.3.1.10. Цилиндры мерные исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см^3 с притертыми пробками – 10 шт.

16.6.3.1.11. Пробирки градуированные исполнения 2 с притертыми пробками с ценой деления $0,1 \text{ см}^3$ по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 5 см^3 – 4 шт.; 10 см^3 – 10 шт.

16.6.3.1.12. Колбы Кн исполнения 1, ТС по ГОСТ 25336-82 с притертыми пробками вместимостью: 50 см^3 – 20 шт.; 100 см^3 – 1 шт.; 1000 см^3 – 1 шт.

16.6.3.1.13. Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 25 см^3 или 50 см^3 – 8 шт.; 250 см^3 – 1 шт.; 1000 см^3 – 1 шт.; 2000 см^3 – 1 шт.

16.6.3.1.14. Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82

диаметром 36 мм – 6 шт.; 75 мм – 1 шт.

16.6.3.1.15. Стаканы, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см³ – 2 шт.; 400 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 8 шт.; 2000 см³ – 1 шт.

16.6.3.1.16. Колонка газохроматографическая стеклянная длиной 1,5-2 м с внутренним диаметром 3 мм или кварцевая капиллярная колонка НР-5, НР-50+ или аналогичная другой марки длиной 25-30 м, диаметром 0,32 мм с толщиной плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм (далее – капиллярная колонка).

16.6.3.1.17. Колонки для ионообменной хроматографии диаметром 40-50 мм и высотой 550-600 мм с пористым стеклянным фильтром и краном – 5 шт.

16.6.3.1.18. Установка из стекла группы ТС для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³, дефлегматор длиной 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 исполнения 1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82, термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23, длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по ТУ 25-2021.007-88.

16.6.3.1.19. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-19/9 – 2 шт.; СВ 34/12 – 2 шт.

16.6.3.1.20. Пипетка Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 2 шт.

16.6.3.1.21. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 250 мм по ГОСТ 25336-82.

16.6.3.1.22. Склянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82.

16.6.3.1.23. Чашки ЧБН 2 (чашки Петри) или ЧБН 1-100 по ГОСТ 25336-82 – 4 шт.

16.6.3.1.24. Чашка выпарительная № 4 или № 5 по ГОСТ 9147-80 – 1 шт.

16.6.3.1.25. Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 6-7 мм и длиной 25 см.

16.6.3.1.26. Посуда стеклянная для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,05; 0,1; 0,25; 1,0 дм³.

16.6.3.1.27. Сита с диаметром отверстий 0,5 и 1 мм.

16.6.3.1.28. Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

16.6.3.1.29. Микрокомпрессор аквариумный любого типа

16.6.3.1.30. Насос вакуумный любого типа.

16.6.3.1.31. Штативы лабораторные по ТУ 64-1-707-80.

16.6.3.1.32. Муфельная печь любого типа с регулируемым нагревом.

16.6.3.1.33. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

16.6.3.1.34. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

16.6.3.1.35. Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 16.6.3.1.

16.6.3.2. Реактивы и материалы

16.6.3.2.1. Натрий 2,2-дихлорпропионат по ТУ 6-09-13-695-78, ч., или кислота 2, 2-дихлорпропионовая по ТУ 6-09-08-1752-84, ч., с содержанием основного вещества не менее 97 %.

16.6.3.2.2. Трихлорацетат натрия, ОСО 113-04-095-91 или трихлоруксусной кислоты натриевая соль по ТУ 6-09-11-840-77, ч., или трихлоруксусная кислота по ТУ 6-09-1926-77, ч., с содержанием основного вещества не менее 97 %.

16.6.3.2.3. Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS) (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесённой неподвижной фазы SE-30 или ХЕ-60 или с 3 % неподвижной фазы OV-17.

16.6.3.2.4. н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х. ч.

16.6.3.2.5. Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

16.6.3.2.6. Бутанол-1 (бутиловый спирт) по ГОСТ 6006-78, ч.д.а.

16.6.3.2.7. Хлороформ (трихлорметан) по ТУ 2631-066-44493179-01, х.ч.

16.6.3.2.8. Натрий сернокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

16.6.3.2.9. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

16.6.3.2.10. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

16.6.3.2.11. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

16.6.3.2.12. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.

16.6.3.2.13. Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат натрия)

по ГОСТ 4201-79, х.ч. или ч.д.а.

16.6.3.2.14. Кальций хлористый обезвоженный (гранулы) по ТУ 6-09-4711-81, ч.

16.6.3.2.15. Анионит АВ-16ГС по ГОСТ 20301-74 или сильноосновной анионит другой марки (например АВ-17, IRA-400 и др.).

16.6.3.2.16. Универсальная индикаторная бумага рН 1-12 по ТУ 6-09-1181-76.

16.6.3.2.17. Азот нулевой, марка «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный, ос.ч.(1 сорт) по ГОСТ 9293-74.

16.6.3.2.18. Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

16.6.3.2.19. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

16.6.3.2.20. Фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76.

16.6.3.2.21. Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

16.6.3.2.22. Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

16.6.3.2.23. Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 6-7 мм.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 16.6.3.2.

16.6.4. Метод измерений

Выполнение измерений основано на извлечении из воды и концентрировании далапон-натрия и ТХАН сорбцией на ионообменной колонке с последующим элюированием их из колонки насыщенным раствором бутанола в растворе хлорида натрия.

Содержащиеся в элюате гербициды этерифицируют бутанолом в присутствии серной кислоты. Образовавшиеся бутиловые эфиры 2, 2-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот извлекают из реакционной смеси гексаном и количественно определяют методом газовой хроматографии с электрозахватным детектором.

Идентификацию далапон-натрия и ТХАН осуществляют по временам удерживания, расчёт концентрации проводят по соотношению высот или площадей их хроматографических пиков на хроматограммах градуировочных растворов и пробы.

16.6.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

16.6.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации да

далапон-натрия и ТХАН в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

16.6.5.2. См. 16.3.5.2.

16.6.5.3. См. 15.3.5.3.

16.6.5.4. Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

16.6.5.5. См. 15.3.5.5.

16.6.5.6. Градуировочные растворы и экстракты гербицидов, а также сливы органических растворителей собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам.

16.6.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 2 лет, владеющие техникой газохроматографического анализа и освоившие методику.

16.6.7. Условия выполнения измерений

См. 15.3.7.

16.6.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации далапон-натрия и ТХАН производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Из проботборника пробу без фильтрования переносят в стеклянные бутылки вместимостью 1 дм³ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой (или алюминиевой фольгой) корковыми или полипропиленовыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается.

Пробы анализируют в день отбора или консервируют добавлением концентрированной серной кислоты до величины рН 5 по универсальной индикаторной бумаге. Подкисленные пробы хранят при температуре не выше 10 °С до 12 сут.

Перед проведением анализа пробу нейтрализуют до pH 7-8 по универсальной индикаторной бумаге 10%-ным раствором гидрокарбоната натрия.

Осушенные безводным сульфатом натрия гексановые экстракты бутиловых эфиров в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться в холодильнике до 30 сут.

16.6.9. Подготовка к выполнению измерений

16.6.9.1. Приготовление растворов и реактивов

16.6.9.1.1. Сульфат натрия безводный

Перед использованием сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при температуре от 350 °С до 400 °С в течение 8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в эксикаторе.

16.6.9.1.2. Раствор сульфата натрия, 10%-ный

Растворяют 22 г безводного сульфата натрия в 200 см³ дистиллированной воды. После приготовления раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 10 см³ гексана в течение 5 мин. Гексановый слой отбрасывают.

16.6.9.1.3. Насыщенный раствор хлорида натрия

Растворяют 360 г хлорида натрия в 1,0 дм³ дистиллированной воды. После приготовления раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 25 см³ хлороформа в течение 10 мин. Хлороформный слой отбрасывают.

16.6.9.1.4. Раствор хлорида натрия, 2 моль/дм³

Растворяют 117 г хлорида натрия в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объём раствора до метки и перемешивают. После приготовления раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 25 см³ хлороформа в течение 10 мин. Хлороформный слой отбрасывают.

16.6.9.1.5. Раствор хлорида натрия, 2 моль/дм³, насыщенный бутанолом

В делительной воронке вместимостью 2000 см³ встряхивают 1000 см³ раствора хлорида натрия, 2 моль/дм³, с 80 см³ бутанола в течение 5 мин, затем дают смеси отстояться. Отслоившийся избыток бутанола отбрасывают. Раствор хранят в плотно закрытой склянке.

16.6.9.1.6. Раствор гидроксида натрия, 2 моль/дм³

Растворяют 80 г гидроксида натрия в 1,0 дм³ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовом флаконе.

16.6.9.1.7. Раствор соляной кислоты, 2 моль/дм³

Мерным цилиндром вместимостью 250 см³ отмеривают 205 см³ концентрированной соляной кислоты и разбавляют ее 800 см³ дистиллированной воды.

16.6.9.1.8. Раствор гидрокарбоната натрия, 10 %-ный

Растворяют 20 г гидрокарбоната натрия в 180 см³ дистиллированной воды. Полученный раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 15 см³ хлороформа в течение 8-10 мин. После разделения слоёв хлороформ отбрасывают.

16.6.9.1.9. Дистиллированная вода, очищенная гексаном

К 1 дм³ дистиллированной воды, помещенной в делительную воронку, добавляют 10 см³ гексана и смесь встряхивают в течение 3 мин. После полного разделения слоёв водный слой помещают в склянку с притертой пробкой, а гексановый слой отбрасывают.

16.6.9.2. Подготовка анионита

Выделенную путём отсева фракцию анионита зернением 0,5-1,0 мм переносят в химический стакан, заливают пятикратным (по объёму) количеством насыщенного раствора хлорида натрия и оставляют на сутки для набухания. После этого жидкость декантируют, заливают анионит пятикратным объемом раствора соляной кислоты, 2 моль/дм³, и оставляют на 2-3 ч. Обработку анионита свежими порциями раствора соляной кислоты повторяют до тех пор, пока последняя не перестанет окрашиваться.

Затем анионит обильно промывают дистиллированной водой, после чего заливают раствором гидроксида натрия, 2 моль/дм³, оставляют на 3 ч, периодически перемешивая. Обработку анионита свежими порциями раствора гидроксида натрия повторяют до тех пор, пока жидкость не перестанет окрашиваться. После этого анионит промывают свежeproкипячённой и быстро охлажденной дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге.

Отмытый анионит переводят в Cl-форму. Для этого его заливают пятикратным объемом раствора хлорида натрия, 2 моль/дм³, и перемешивают. Через 20 мин жидкость декантируют. Обработку анионита свежими порциями раствора хлорида натрия повторяют 3 раза.

Обработанный таким образом анионит фильтруют и сушат на воздухе в чашках (см. 16.6.3.1.23), распределив его тонким слоем. Хранят анионит в склянке с притёртой пробкой. Перед использованием нужное количество анионита заливают пятикратным объемом раствора хлорида натрия, 2 моль/дм³, и оставляют на сутки для набухания.

16.6.9.3. Подготовка хроматографической колонки для концентрирования далапон-натрия и ТХАН

В колонку для ионообменной хроматографии (см. 16.6.3.1.17) помещают 10 г набухшего анионита (см. 16.6.9.2). Для этого закрепленную на штативе колонку на одну треть заполняют раствором хлорида натрия, 2 моль/дм³, открывают кран, чтобы жидкость медленно вытекала из колонки, и через воронку вливают в колонку суспензию анионита в растворе хлорида натрия, периодически постукивая по стенкам колонки стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Необходимо следить, чтобы над слоем анионита всегда был слой раствора хлорида натрия, который сливают непосредственно перед вводом в колонку анализируемой пробы. Поверх слоя анионита в колонке кладут кружок фильтровальной бумаги.

16.6.9.4. Приготовление фильтра для очистки воздуха

См. 16.3.9.5.

16.6.9.5. Подготовка набивной колонки

Стеклянную хроматографическую колонку с внутренним диаметром 3 мм и длиной 1,5-2 м промывают последовательно ацетоном и гексаном, сушат при температуре от 110 °С до 120 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой SE-30, OV-17 или ХЕ-60.

Для заполнения колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном и гексаном стекловолокна и присоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым наконечником при постоянно работающем насосе так, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

Заполненную стеклянную хроматографическую колонку (далее – набивная колонка) закрывают тампоном из промытой стеклоткани и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку от 40 до 50 см³/мин, выдерживают колонку при температуре от 60 °С до 70 °С в течение 30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 3 град/мин до температуры 230 °С и при этой температуре кондиционируют набивную колонку в течение 8 ч.

16.6.9.6. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования набивной колонки её подсоединяют к детектору, устанавливают расход газ-носителя через колонку от 35 до 45 см³/мин и проверяют герметичность соединений. Кондиционирование капиллярной колонки проводят в соответствии с рекомендациями производителя в прилагаемом паспорте.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. После выхода прибора на рабочий режим вводят в хроматограф несколько раз аликвоты градуировочных образцов (по 4-5 мм³ в набивную и по 2 мм³ – в капиллярную колонку) и проверяют эффективность разделения бутиловых эфиров 2,2-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот.

Условия хроматографирования, обеспечивающие наилучшее разделение пиков, следует устанавливать свои для каждого конкретного хроматографа и колонки, исходя из приведенных ниже рекомендаций.

Для набивной колонки:

- температура испарителя.....от 140 °С до 145 °С;
- температура колонки.....от 100 °С до 110 °С;
- температура детектора.....от 240 °С до 250 °С;
- расход азота через колонку.....от 30 до 40 см³ /мин;
- расход азота на поддув детектора в соответствии с руководством по эксплуатации данного хроматографа;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца).....240 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

Для капиллярной колонки:

- температура испарителя.....от 140 °С до 145 °С;
- температура колонки:
 - начальная – от 60 °С до 70°С,
 - конечная – от 160 °С до 170 °С;
- скорость нагрева колонки.....20 °С/мин;
- температура детектора.....от 240 °С до 250 °С;
- расход газа-носителя через колонку.....от 1,5 до 2 см³ /мин;
- деление потока.....от 1:5 до 1:10;
- расход азота на поддув детектора в соответствии с руководством по эксплуатации данного хроматографа;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца).....240 мм/ч;

– рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

16.6.9.7. Приготовление градуировочных растворов далапон-натрия и ТХАН

16.6.9.7.1. Градуировочные растворы далапон-натрия и ТХАН готовят из аттестованных растворов АР-ДХАН и АР-ТХАН с массовой концентрацией $1,00 \text{ мг/см}^3$, приготовление которых описано в Приложении В.5.

16.6.9.7.2. Для приготовления основного раствора смеси далапон-натрия и ТХАН с массовой концентрацией каждого компонента $0,100 \text{ мг/см}^3$ пипетками с одной отметкой отбирают по $5,0 \text{ см}^3$ аттестованных растворов АР-ДХАН и АР-ТХАН, помещают их в одну мерную колбу вместимостью 50 см^3 , доводят объём раствора до метки на колбе бутанолом и перемешивают.

Основной раствор смеси далапон-натрия и ТХАН хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 2 мес.

16.6.9.7.3. Градуировочные растворы далапон-натрия и ТХАН готовят из основного раствора их смеси или из аттестованных растворов АР-ДХАН и АР-ТХАН, отмеряя пипетками объёмы растворов, указанные в таблице 16.16, в мерные колбы вместимостью 50 см^3 . До объёма 50 см^3 смесь доводят дистиллированной водой, очищенной гексаном. Приписываемые каждому гербициду значения его массовой концентрации в градуировочных растворах приведены в таблице 16.16. Градуировочные растворы далапон-натрия и ТХАН хранят в холодильнике не более 10 сут.

Таблица 16.16

Схема приготовления градуировочных растворов далапон-натрия и ТХАН

Номер градуировочного раствора	Растворы, используемые для приготовления градуировочных растворов	Объем раствора, вносимый в мерную колбу, см^3	Приписанная градуировочному раствору массовая концентрация далапон-натрия или ТХАН, мг/см^3
1	Основной раствор смеси	0,2	0,0004
2	То же	0,5	0,0010
3	"_"	1,0	0,0020
4	"_"	2,0	0,0040
5	"_"	5,0	0,010
6	Аттестованные растворы АР-ДХАН и АР-ТХАН	по 1,0 каждого	0,020

16.6.9.8. Приготовление градуировочных образцов

Градуировочные образцы, содержащие смесь бутиловых эфиров 2,2-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислоты, готовят из градуировочных растворов далапон-натрия и ТХАН (см. 16.6.9.7). Для этого в коническую колбу с притёртой пробкой вместимостью 50 см³ пипеткой вносят 5,0 см³ того или иного градуировочного раствора и далее осуществляют операции по 16.6.10.3-16.6.10.4.

Полученные гексановые экстракты используют в качестве градуировочных образцов. Высоты или площади пиков на хроматограммах приготовленных таким образом бутиловых эфиров 2,2-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот соответствуют концентрациям далапон-натрия и ТХАН, приведенным в таблице 16.16.

Градуировочные образцы хранят в холодильнике не более 5 сут.

16.6.10. Выполнение измерений

16.6.10.1. Холостое измерение

Холостое измерение проводят с целью проверки чистоты реактивов и материалов, используемых в анализе. Его проводят перед анализом проб воды.

Для выполнения холостого измерения 40 см³ раствора хлорида натрия, насыщенного бутанолом, пропускают через колонку с анионитом и далее обрабатывают согласно 16.6.10.3-16.6.10.5.

Если пики на хроматограмме холостого опыта совпадают по временам удерживания с пиком хотя бы одного из определяемых гербицидов, либо наблюдается высокое значение фонового сигнала, то необходимо путём постадийного исследования установить, какой из реактивов или материалов загрязнён, и провести его очистку или заменить этим же реактивом, но из другой партии. Растворители очищают перегонкой, растворы и материалы – промыванием (экстракцией) растворителями.

16.6.10.2. Извлечение из воды и концентрирование далапон-натрия и ТХАН

Пробу природной воды объёмом 1,0 дм³ с помощью мерного цилиндра осторожно по палочке, чтобы не нарушить слой сорбента, постепенно вносят в хроматографическую колонку с анионитом. Открывают кран колонки и устанавливают скорость пропускания воды через колонку 15-20 см³/мин. Прошедшую через колонку воду отбрасывают (воду из колонки удаляют полностью!), а сорбированные на анионите трихлорацетат- и 2,2-дихлорпропионат-ионы элюируют из

колонки раствором хлорида натрия, насыщенного бутанолом. Для этого в колонку осторожно по палочке вносят 40 см^3 раствора хлорида натрия, насыщенного бутанолом, и устанавливают скорость элюирования от 2 до $3\text{ см}^3/\text{мин}$. Элюат собирают в мерный цилиндр с притертой пробкой вместимостью 50 см^3 . После того, как добавленный раствор вытечет из колонки, добавляют еще $10\text{--}12\text{ см}^3$ того же раствора и с той же скоростью продолжают элюирование до тех пор, пока объем элюата в мерном цилиндре не достигнет объема 50 см^3 . Цилиндр закрывают и перемешивают его содержимое.

16.6.10.3. Этерификация

Отбирают пипеткой аликвоту элюата объемом $5,0\text{ см}^3$ и помещают ее в сухую термостойкую коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см^3 . Добавляют $3,0\text{ см}^3$ бутилового спирта. Затем осторожно, по стенкам колбы, при непрерывном помешивании приливают к пробе 10 см^3 концентрированной серной кислоты, закрывают колбу притертой пробкой и оставляют на 30 мин, периодически помешивая содержимое колбы круговыми движениями. Дополнительного нагревания смеси не требуется, т.к. выделившейся при добавлении серной кислоты теплоты достаточно для осуществления реакции этерификации.

16.6.10.4. Извлечение бутиловых эфиров 2,2-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот

Колбу с реакционной смесью охлаждают до комнатной температуры, добавляют в нее 5 см^3 гексана и осторожно перемешивают содержимое колбы круговыми движениями в течение 3 мин. Затем содержимое колбы переносят в делительную воронку вместимостью 25 или 50 см^3 , закрывают воронку пробкой и встряхивают в течение 5 мин.

После полного разделения слоёв (через 5-7 мин) водный слой сливают в ту же колбу, в которой находилась реакционная смесь, а гексановый экстракт переносят в другую делительную воронку вместимостью 25 или 50 см^3 , куда предварительно вносят 5 см^3 10%-ного раствора сульфата натрия.

Реакционную смесь из колбы вновь переносят в первую делительную воронку и повторяют экстракцию 5 см^3 гексана. Второй экстракт объединяют с первым во второй делительной воронке, закрывают последнюю пробкой и несильно встряхивают содержимое 10-15 раз. После полного разделения слоёв водный слой отбрасывают,

а гексановый экстракт фильтруют через 2,0-2,5 г безводного сульфата натрия, помещенного в воронку диаметром 36 мм на подложку из ваты, промытой гексаном. Делительную воронку ополаскивают дважды по 1 см³ гексана, пропуская промывные порции гексана через тот же слой безводного сульфата натрия, который затем дополнительно промывают 1,0-1,5 см³ гексана. Весь фильтрат собирают в градуированную пробирку с притёртой пробкой номинальной вместимостью 10 см³.

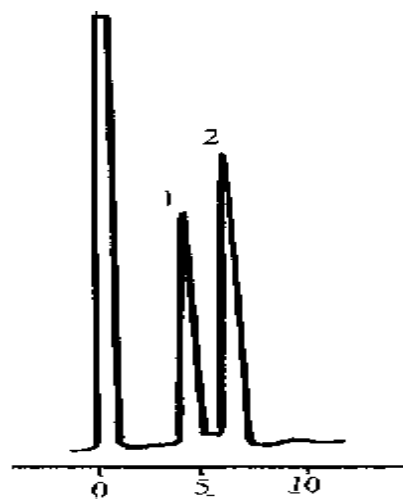
Осушенный фильтрат концентрируют до объёма 5,0 см³ под струёй азота или очищенного воздуха при комнатной температуре.

16.6.10.5. Хроматографирование

В испаритель хроматографа вводят 2 мм³ (при использовании капиллярной колонки) или 5 мм³ (при использовании набивной колонки) одного из градуировочных образцов (см. 16.6.9.8) и записывают хроматограмму. Устанавливают времена удерживания определяемых компонентов по результатам 3 измерений. Этот параметр следует проверять ежедневно после выхода хроматографа на рабочий режим.

Характерные хроматограммы градуировочных образцов, содержащих бутиловые эфиры 2,2-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот, представлены на рисунках 16.10 и 16.11.

Затем в испаритель хроматографа вводят такой же объем гексанового экстракта, полученного при анализе пробы воды.

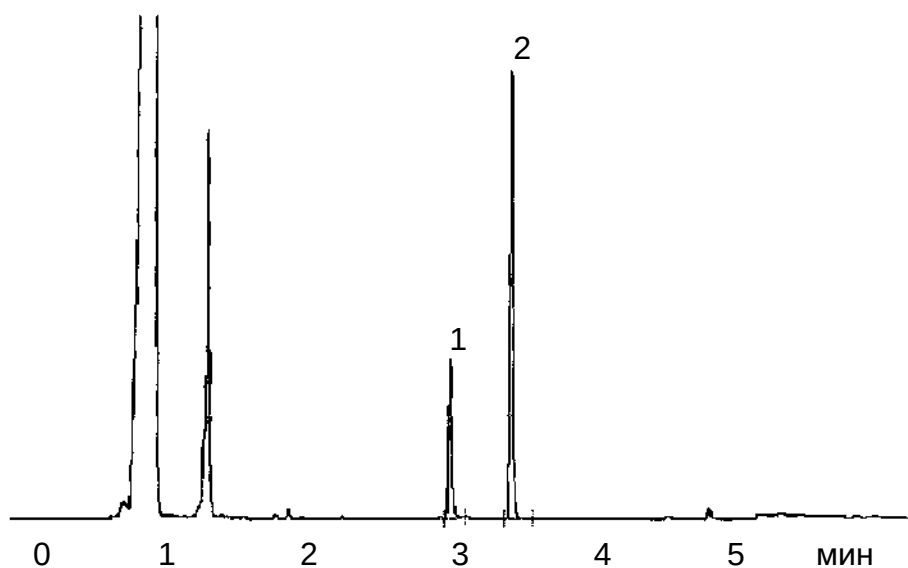


время, мин

1 – бутиловый эфир 2,2-дихлорпропионовой кислоты; 2 – бутиловый эфир трихлоруксусной кислоты

Далатон-натрий и ТХАН идентифицируют, сравнивая времена удерживания их бутиловых эфиров на хроматограмме градуировочного образца с временами удерживания пиков на хроматограммах проб. Объемы вводимых в хроматограф аликвот градуировочного образца и пробы должны быть одинаковыми.

Рис. 16.10. Хроматограмма градуировочного образца при использовании набивной колонки



1 – бутиловый эфир 2,2-дихлорпропионовой кислоты;
2 – бутиловый эфир трихлоруксусной кислоты

Рис. 16.11. Хроматограмма градуировочного образца при использовании капиллярной колонки

При выполнении хроматографического анализа следует использовать для идентификации и количественных измерений градуировочные образцы, для которых высоты (площади) пиков на хроматограммах наиболее близки к высотам (площадям) соответствующих пиков на хроматограммах экстрактов проб.

Если высота (площадь) пика далапон-натрия или ТХАН на хроматограмме экстракта пробы меньше высоты (площади) соответствующего пика на хроматограмме градуировочного образца № 3, рекомендуется упарить экстракт до объема $2,0 \text{ см}^3$ и повторить измерения.

Если высота (площадь) пика далапон-натрия или ТХАН на хроматограмме экстракта пробы превышает высоту (площадь) соответствующего пика на хроматограмме градуировочного образца № 6 (с наибольшей концентрацией), следует разбавить экстракт таким образом, чтобы концентрация определяемого компонента в разбавленном экстракте была ниже его концентрации в образце № 6, но выше концентрации в образце № 4. Для этого сухой чистой градуированной пипеткой вместимостью 1 или 2 см^3 отбирают необходимую аликвоту экстракта, помещают ее в градуированную пробирку вместимостью 5 см^3 , доводят до $5,0 \text{ см}^3$ гексаном и перемешивают.

16.6.10.6. Определение коэффициента потерь

В процессе проведения процедуры анализа проб воды происходит некоторая потеря далапон-натрия и ТХАН. Во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают концентрацию далапон-натрия и ТХАН, введен коэффициент b , учитывающий эти потери. Величина потерь зависит, главным образом, от полноты сорбции определяемых веществ анионитом и их последующего элюирования, что в свою очередь может быть обусловлено типом анионита, составом анализируемой воды, ее минерализацией и т.д.

Для определения коэффициента потерь в шесть химических стаканов вносят по $1,0 \text{ дм}^3$ воды определенного типа. В три стакана пипеткой добавляют по $2,0 \text{ см}^3$ основного раствора смеси далапон-натрия и ТХАН с концентрацией каждого вещества $0,100 \text{ мг/см}^3$ и перемешивают.

Анализируют пробы воды, как с добавками, так и без добавок, в соответствии с 16.6.10.2-16.6.10.5. Рассчитывают коэффициенты потерь далапон-натрия или ТХАН по формуле

$$b = \frac{C_d}{X' - X}, \quad (16.16)$$

где C_d – массовая концентрация добавки далапон-натрия или ТХАН к пробе воды, мг/дм^3 ;

X' – массовая концентрация далапон-натрия или ТХАН в пробе воды с добавкой (среднее арифметическое из трех измерений), мг/дм^3 ;

X – массовая концентрация далапон-натрия или ТХАН в пробе воды без добавки (среднее арифметическое из трех измерений), мг/дм^3 .

Массовую концентрацию далапон-натрия или ТХАН в пробах воды с добавками и без добавок X' и X , соответственно, находят по формуле (16.17) при $b = 1$.

Коэффициенты потерь определяют для каждого типа воды в случае существенного различия в их минерализации, содержании органических веществ (по ХПК или цветности). Ориентировочные величины b , полученные при метрологической аттестации методики, составляют для далапон-натрия 1,20, для ТХАН – 1,18.

16.6.10.7. Устранение мешающих влияний

При анализе вод с минерализацией менее 4 г/дм^3 существенного мешающего влияния на выполнение измерений массовой концентра-

ции далапон-натрия и ТХАН по настоящей методике не выявлено. При возникновении сомнений в однозначной идентификации определяемых компонентов следует провести измерения на колонке с фазой, имеющей другую полярность.

16.6.11. Вычисление и оформление результатов измерений

16.6.11.1. Массовую концентрацию далапон-натрия или ТХАН в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_{\text{ст}} \cdot S_x \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot b}{S_{\text{ст}} \cdot V_3 \cdot V_4} \cdot \eta \quad (16.17)$$

или

$$X = \frac{C_{\text{ст}} \cdot h_x \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot b}{h_{\text{ст}} \cdot V_3 \cdot V_4} \cdot \eta, \quad (16.18)$$

где $C_{\text{ст}}$ – концентрация далапон-натрия или ТХАН в градуировочном образце, мг/см³;

S_x (h_x) – площадь (высота) пика бутилового эфира 2,2-дихлорпропионовой или трихлоруксусной кислоты на хроматограмме пробы;

V_1 – объём элюата пробы, см³;

V_2 – объём хроматографируемого экстракта пробы, см³;

$S_{\text{ст}}$ ($h_{\text{ст}}$) – площадь (высота) пика бутилового эфира 2,2-дихлорпропионовой или трихлоруксусной кислоты на хроматограмме градуировочного образца;

V_3 – объём хроматографируемого экстракта градуировочного образца, см³;

V_4 – объём пробы воды, взятый для анализа, дм³;

b – коэффициент, учитывающий потери далапон-натрия или ТХАН в процессе анализа;

η – степень разбавления экстракта (если разбавление не проводилось, $\eta = 1$).

16.6.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{)}, \quad (16.19)$$

где Δ – характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации далапон-натрия или ТХАН (см. таблицу 16.15).

16.6.11.3. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

16.6.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

16.6.12.1. Общие положения

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

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

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

16.6.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

16.6.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

16.6.12.2.1. Для проведения оперативного контроля погрешности в два стакана помещают по 1,0 дм³ природной или очищенной сточной воды. В один из стаканов вносят добавку далапон-натрия и ТХАН, используя основной раствор смеси (см. 16.6.9.7.2) или аттестованные растворы АР-ДХАН и АР-ТХАН (см. приложение В.5). Добавка не должна превышать концентрацию далапон-натрия и ТХАН в исходной пробе более чем в два раза. Если в исходной пробе далапон-натрия и ТХАН отсутствуют, используют добавку, равную удвоенной минимально определяемой концентрации.

16.6.12.2.2. См. 2.5.2.5, часть 1.

16.6.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

16.7. РД 52.24.414. Массовая концентрация пропанила и его метаболита 3,4-дихлоранилина в водах. Методика измерений газохроматографическим методом

16.7.1. Область применения

16.7.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации пропанила в диапазоне от 1,0 до 30 мкг/дм³ и 3,4-дихлоранилина (далее – 3,4-ДХА) в диапазоне от 1,5 до 20 мкг/дм³ в пробах природных и очищенных сточных вод газохроматографическим методом.

16.7.1.2. При анализе проб воды с массовой концентрацией пропанила и 3,4-ДХА, превышающей верхнюю границу указанного в 16.7.1.1 диапазона, допускается выполнение измерений при разбавлении экстракта в соответствии с 16.7.10.6.

16.7.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

16.7.2. Требования к показателям точности измерений

16.7.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий выполнения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 16.17.

Таблица 16.17

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Ком- по- нент	Диапазон измерений массовых концентра- ций X, мкг/дм ³	Показатель по- вторяемости (среднеквадра- тическое от- клонение по- вторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель вос- производимости (среднеквадра- тическое откло- нение воспроиз- водимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильно- сти (границы систематиче- ской по- грешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешно- сти) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
Про- панил	От 1,0 до 30 включ.	0,1+0,09·C	0,1+0,13·C	0,1+0,10·C	0,3+0,26·C
3,4- ДХА	От 1,5 до 20 включ.	0,1+0,12·C	0,2+0,17·C	0,1+0,14·C	0,5+0,34·C

При выполнении измерений массовой концентрации пропанила свыше 30 мкг/дм^3 и 3,4-ДХА свыше 20 мкг/дм^3 после соответствующего разбавления экстракта погрешности измерения не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 16.17 зависимостям.

Предел обнаружения пропанила составляет $0,3 \text{ мкг/дм}^3$, 3,4-ДХА – 1 мкг/дм^3 .

16.7.2.2. См. 15.3.2.2.

16.7.3. Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

16.7.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

16.7.3.1.1. Хроматограф газовый Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2, Цвет-800 или другой с электрозахватным детектором.

16.7.3.1.2. Весы высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более $0,0002 \text{ г}$.

16.7.3.1.3. Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 1500 г, дискретность отсчета $0,01 \text{ г}$.

16.7.3.1.4. Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 – 2 шт.

16.7.3.1.5. Термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения от 0°C до 100°C и ценой деления не более 1°C .

16.7.3.1.6. Государственный стандартный образец (далее – ГСО) состава раствора пропанила в ацетоне ГСО 7314-96.

16.7.3.1.7. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см^3 – 7 шт.; 50 см^3 – 2 шт.; 1000 см^3 – 3 шт.

16.7.3.1.8. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 или пробирки градуированные исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 14/23 по ГОСТ 1770-74 с пришлифованными стеклянными пробками вместимостью 10 см^3 – 5 шт.

16.7.3.1.9. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см^3 – 3 шт.

16.7.3.1.10. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: $0,5 \text{ см}^3$ – 2 шт.; 1 см^3 – 6 шт.; 2 см^3 – 2 шт.; 5 см^3 – 6 шт.

16.7.3.1.11. Пробирки градуированные исполнения 2 с взаимоза-

меняемым конусом 14/23 по ГОСТ 1770-74 с пришлифованными стеклянными пробками вместимостью 5 см^3 – 10 шт.

16.7.3.1.12. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см^3 – 2 шт.; 25 см^3 – 4 шт.; 250 см^3 – 1 шт.; 500 см^3 – 1 шт.; 1000 см^3 – 2 шт.

16.7.3.1.13. Виалы стеклянные с завинчивающейся пробкой с герметичным тефлоновым вкладышем (импортные) вместимостью $0,5\text{--}1,0\text{ см}^3$ – 10 шт.

16.7.3.1.14. Колонки газохроматографические стеклянные длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм или кварцевые капиллярные колонки НР-1, НР-5, НР-50+, НР-1701 или аналогичные другой марки длиной 25-30 м, диаметром 0,32 мм с толщиной плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм (далее – капиллярная колонка).

16.7.3.1.15. Колбы конические, тип Кн, исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 14/23 по ГОСТ 25336-82 с пришлифованными стеклянными пробками вместимостью 100 см^3 – 6 шт.

16.7.3.1.16. Устройство для концентрирования экстрактов: аппарат Кудерны-Даниша (рисунок 16.1 а) или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 см^3 (рисунок 16.1 б) – 4 шт., или ротационный вакуумный испаритель ИР-1М по ТУ 25-11-917-76 – 1 шт.

16.7.3.1.17. Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 500 см^3 – 1 шт.; 1000 см^3 – 6 шт.

16.7.3.1.18. Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 1 шт.; 56 мм – 6 шт.; 75 мм – 2 шт.

16.7.3.1.19. Стаканы, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см^3 – 1 шт.; 250 см^3 – 3 шт.; 1000 см^3 – 2 шт.

16.7.3.1.20. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-19/9 – 1 шт.; СВ-24/10 – 2 шт.; СВ-34/12 – 2 шт.

16.7.3.1.21. Чашка кристаллизационная цилиндрическая ЧКЦ, исполнения 1 или 2 по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

16.7.3.1.22. Склянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

16.7.3.1.23. Чашки, тип ЧБН, исполнения 2 (чашки Петри) по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

16.7.3.1.24. Пипетки Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 10 шт.

16.7.3.1.25. Палочки стеклянные диаметром 5-6 мм – 3 шт.

16.7.3.1.26. Установка из стекла группы ТС для перегонки растворителей (круглодонная колба, тип К, исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см^3 , дефлегматор длиной

не менее 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ исполнения 1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82, термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23, длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по ТУ 25-2021.007-88.

16.7.3.1.27. Воронка фильтрующая ВФ исполнения 2 (ПОР 100 или 160) и колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1, 2 вместимостью 250-500 см³ по ГОСТ 25336-82.

16.7.3.1.28. Ложка фарфоровая по ГОСТ 9147-80 №1 или 2 – 1 шт.

16.7.3.1.29. Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для отбора проб и хранения растворов и реактивов вместимостью 50, 250, 1000 см³.

16.7.3.1.30. Генератор чистого водорода ГВЧ-12К по ЖНЛК 2.000.010.000 ТУ или ГВЧ-6 по ЖНЛК 2.000.0100 ТУ (при использовании капиллярных колонок).

16.7.3.1.31. Микрокомпрессор аквариумный любого типа.

16.7.3.1.32. Насос вакуумный любого типа.

16.7.3.1.33. Электроплитка по ГОСТ 14919-83 с регулируемой мощностью нагрева.

16.7.3.1.34. Баня водяная.

16.7.3.1.35. Муфельная печь любого типа с диапазоном температур от 400 °С до 900 °С.

16.7.3.1.36. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

16.7.3.1.37. Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 16.7.3.1.

16.7.3.2. Реактивы и материалы

16.7.3.2.1. 3,4-дихлоранилин по ТУ 6-09-11-1325-79, ч., или импортный препарат, с содержанием основного вещества не менее 97%.

16.7.3.2.2. Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы SE-30.

16.7.3.2.3. Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы OV-17.

16.7.3.2.4. н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х.ч.

16.7.3.2.5. Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

16.7.3.2.6. Хлороформ (трихлорметан) по ТУ 2631-066-44493179-01, х.ч.

16.7.3.2.7. Изеооктан для хроматографии по ТУ 6-09-921-76, х.ч.

16.7.3.2.8. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

16.7.3.2.9. Натрий фосфорнокислый двузамещенный, 12-водный (гидрофосфат натрия) по ГОСТ 4172-76, х.ч. или ч.д.а.

16.7.3.2.10. Калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия) по ГОСТ 4198-75, х.ч. или ч.д.а.

16.7.3.2.11. Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат натрия) по ГОСТ 4201-79, х.ч.

16.7.3.2.12. Натрий сернокислый (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

16.7.3.2.13. Трифторуксусный ангидрид по ТУ 6-09-4135-75, ч., или хлорангидрид гептафтормасляной кислоты, импортный.

16.7.3.2.14. Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

16.7.3.2.15. Азот нулевой марки «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный особой чистоты 1-й сорт по ГОСТ 9293-74.

16.7.3.2.16. Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

16.7.3.2.17. Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

16.7.3.2.18. Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5-6 мм.

16.7.3.2.19. Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

16.7.3.2.20. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

16.7.3.2.21. Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 16.7.3.2.

16.7.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации пропанила и 3,4-ДХА основано на их извлечении из пробы воды хлороформом, центрировании экстракта, ацилировании 3,4-ДХА в экстракте трифторуксусным ангидридом или хлорангидридом гептафтормасляной кислоты до соответствующего анилида с последующим газохромато-

графическим определением на хроматографе с электрозахватным детектором.

Идентификацию определяемых веществ проводят по временам удерживания, количественный расчёт их концентрации проводят по соотношению высот (площадей) хроматографических пиков на хроматограммах градуировочных образцов и экстрактов проб воды.

16.7.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

16.7.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации пропанила и 3,4- ДХА в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

16.7.5.2. См. 16.3.5.2.

16.7.5.3. См. 15.3.5.3.

16.7.5.4. Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. Оператор, выполняющий измерения, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с пропанилом и 3,4-ДХА.

16.7.5.5. См. 15.3.5.5.

16.7.5.6. Градуировочные растворы и экстракты пропанила и 3,4-ДХА, а также сливы органических растворителей, содержащих определяемые вещества, собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам. Сливы хлороформа, не содержащие определяемых веществ, собирают в отдельную темную склянку и затем регенерируют согласно приложению С.1 (часть 1).

16.7.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием, либо со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 3 лет, владеющие техникой газохроматографического анализа и освоившие методику.

16.7.7. Требования к условиям измерений

См. 15.3.7.

16.7.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации пропанила и 3,4-ДХА производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Из пробоотборного устройства пробу переносят в стеклянные бутылки вместимостью 1 дм³ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой корковыми или полиэтиленовыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается. Пробы не фильтруют.

Пробы воды, предназначенные для определения пропанила и 3,4-ДХА, анализируют в день отбора или консервируют добавлением концентрированной серной кислоты до величины pH 5 по универсальной индикаторной бумаге. Подкисленные пробы хранят при температуре от 5 °С до 7 °С не более 15 сут, при комнатной температуре в темноте до 7 сут. Перед проведением анализа пробу нейтрализуют до величины pH 6-7 по универсальной индикаторной бумаге 10%-ным раствором гидрокарбоната натрия.

Осушенные безводным сульфатом натрия экстракты в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре от 5 °С до 7 °С не более 1 мес.

16.7.9. Подготовка к выполнению измерений

16.7.9.1. Приготовление растворов и реактивов

16.7.9.1.1. Сульфат натрия, безводный

Сульфат натрия, предназначенный для осушения экстрактов, прокаливают в фарфоровой чашке в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 8 ч.

16.7.9.1.2. Дигидрофосфат калия

Перед использованием реактив перекристаллизовывают (см. приложение Е.1) и сушат при температуре 120 °С до постоянной массы. Реактив квалификации «х.ч.» перекристаллизовывают один раз, квалификации «ч.д.а.» – дважды.

16.7.9.1.3. Гидрофосфат натрия

Перед использованием реактив перекристаллизовывают (см. приложение Е.2) и сушат при температуре от 35 °С до 37 °С до постоянной массы (около 2 сут).

16.7.9.1.4. Буферный раствор pH 7

Для приготовления раствора 1 взвешивают 9,07 г перекристаллизованного дигидрофосфата калия, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде. После полного растворения доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Для приготовления раствора 2 взвешивают 11,87 г перекристаллизованного гидрофосфата натрия, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде. После полного растворения доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Для приготовления буферного раствора в мерную колбу вместимостью 1000 см³ с помощью мерного цилиндра вместимостью 500 см³ вносят 390 см³ раствора 1, доводят объём до метки на колбе раствором 2 и перемешивают. Раствор хранят в холодильнике не более 3 мес.

16.7.9.1.5. Раствор гидрокарбоната натрия, 10%-ный

Растворяют 20 г гидрокарбоната натрия в 180 см³ дистиллированной воды. Полученный раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 15 см³ хлороформа в течение 10 мин. После разделения слоёв хлороформ отбрасывают. Раствор гидрокарбоната натрия переносят в склянку и используют в течение 1 мес.

16.7.9.1.6. Сульфат натрия, насыщенный водный раствор

В стакане растворяют 200 г безводного сульфата натрия в 800 см³ дистиллированной воды. Если сульфат натрия растворится не полностью, раствор декантируют в делительную воронку так, чтобы осадок остался в стакане. Раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 25 см³ хлороформа в течение 8-10 мин. После разделения слоёв хлороформ отбрасывают. Раствор сульфата натрия переносят в склянку и используют в течение 1 мес.

16.7.9.1.7. Дистиллированная вода, очищенная гексаном

В делительную воронку помещают 500 см³ дистиллированной воды, добавляют 20 см³ гексана и экстрагируют в течение 2 мин. После расслаивания фаз воду сливают в чистую склянку. Используют в течение рабочего дня.

16.7.9.2. Приготовление градуировочных растворов

16.7.9.2.1. Градуировочные растворы пропанила и 3,4-ДХА готовят из ГСО, содержащего раствор пропанила в ацетоне с массовой концентрацией 0,100 мг/см³, и аттестованного раствора АР-ДХА с

массовой концентрацией 3,4-ДХА 0,100 мг/см³. Приготовление аттестованного раствора АР-ДХА приведено в приложении В.6.

16.7.9.2.2. Для приготовления градуировочных растворов отбирают пипетками с одной отметкой по 5 см³ растворов ГСО или АР-ДХА и помещают их в мерные колбы вместимостью 25 см³ (раздельно!), доводят объём раствора в каждой колбе до метки гексаном и перемешивают. Массовая концентрация пропанила и 3,4-ДХА в градуировочных растворах составит 20 мкг/см³. Растворы хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

16.7.9.3. Подготовка набивной хроматографической колонки

Стеклянную хроматографическую колонку с внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м промывают последовательно ацетоном и гексаном, сушат при температуре от 110 °С до 120 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой SE-30 или OV-17.

Для заполнения хроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном и гексаном стекловолокна и присоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым концом при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

Заполненную стеклянную хроматографическую колонку (далее – набивная колонка) закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку от 40 до 50 см³/мин, выдерживают колонку при температуре от 60 °С до 70 °С в течение 30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью от 2 до 3 град/мин до 240 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8 ч.

16.7.9.4. Приготовление градуировочных образцов

16.7.9.4.1. Для приготовления градуировочных образцов отмеривают градуированными пипетками вместимостью 1, 2 и 5 см³ градуировочные растворы пропанила и 3,4-ДХА с массовой концентрацией 20 мкг/см³ или непосредственно раствор ГСО или АР-ДХА, объёмы которых указаны в таблице 16.18, помещают их в мерные колбы вместимостью 10 см³, доводят смесь до метки гексаном и перемешивают.

Приписываемые пропанилу и 3,4-ДХА значения массовой концентрации в градуировочных образцах приведены таблице 16.18. Градуировочные образцы пропанила и 3,4-ДХА хранят в плотно закрытых склянках в холодильнике не более 1 мес.

Таблица 16.18

Схема приготовления градуировочных образцов

Номер об- разца	Объем раствора, вносимый в мерную колбу вме- стимостью 10 см ³				Массовая концентрация в градуировочном об- разце, мкг/см ³	
	Градуировочный рас- твор с массовой концен- трацией 20 мкг/см ³		ГСО или АР-ДХА с мас- совой концентрацией 0,100 мг/см ³			
	Пропанил	3,4-ДХА	Пропанил	3,4-ДХА	Пропанил	3,4-ДХА
1	0,5	0,75	-	-	1,0	1,5
2	1,5	1,5	-	-	3,0	3,0
3	3,0	3,0	-	-	6,0	6,0
4	5,0	5,0	-	-	10,0	10,0
5	-	-	3,0	2,0	30,0	20,0

Примечание – при отсутствии мерных колб вместимостью 10 см³ допускается использовать для приготовления градуировочных образцов градуированные пробирки вместимостью 10 см³.

16.7.9.4.2. Перед выполнением измерений отбирают 1,0 см³ того или иного градуировочного образца, помещают его в пробирку с притертой пробкой вместимостью 5 см³, добавляют с помощью микрошприца 3 мм³ трифторуксусного ангидрида или хлорангидрида гептафтормасляной кислоты, перемешивают содержимое пробирки и оставляют на 3-4 мин. Затем в пробирку добавляют 1 см³ дистиллированной воды, очищенной гексаном, смесь перемешивают и оставляют до полного разделения слоёв. После этого отбирают аликвоту гексанового экстракта объёмом 4-5 мм³ при использовании набивной колонки или 2 мм³ при использовании капиллярной колонки и вводят в испаритель хроматографа. Аликвоту из пробирки отбирают осторожно, не касаясь стенок пробирки, так, чтобы в микрошприц не попала вода. Примеры хроматограмм градуировочных образцов приведены на рисунках 16.12 и 16.13.

Если градуировочный образец необходимо сохранить, пипеткой-капельницей осторожно отбирают часть экстракта так, чтобы не захватить воду, помещают его в флакон вместимостью 0,5-1 см³, плотно закрывают и хранят в холодильнике не более 5 сут.

Пипетка-капельница представляет собой пипетку Пастера, на которую надета трубка из силиконовой резины длиной 7-8 см, заглу-

шенная с другой стороны небольшим отрезком стеклянной палочки.

Высота пика анилида 3,4-ДХА на хроматограмме соответствует концентрации 3,4-ДХА во взятом для ацилирования градуировочном образце.

Если требуется определять только пропанил, то смесь не подвергают ацилированию, в хроматограф вводят непосредственно градуировочный образец.

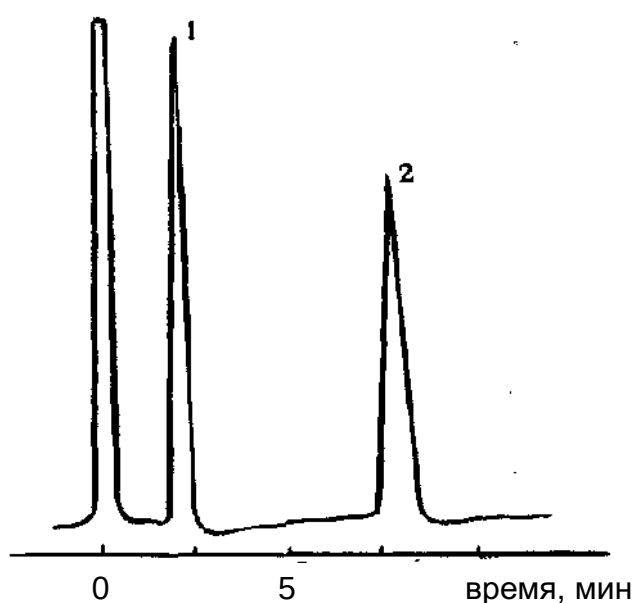


Рис. 16.12. Хроматограмма анилида 3,4-ДХА (1) и пропанила (2) на набивной колонке

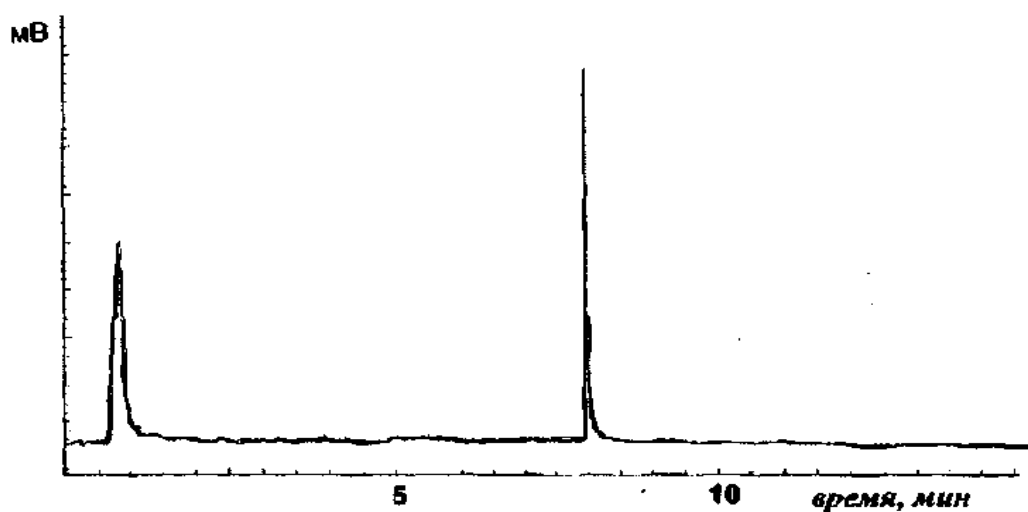


Рис. 16.13. Хроматограмма пропанила на капиллярной колонке

16.7.9.5. Приготовление фильтра для очистки воздуха

См. 16.3.9.5.

16.7.9.6. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования набивной колонки её подсоединяют к детектору, устанавливают расход газ-носителя (азота) через колонку от 35 до 45 см³/мин и проверяют герметичность соединений. Кондиционирование капиллярной колонки проводят в соответствии с рекомендациями производителя в прилагаемом паспорте.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. После выхода прибора на рабочий режим вводят в хроматограф несколько раз аликвоты градуировочного образца №3 или №4 и устанавливают времена удерживания определяемых соединений. Для проведения измерений рекомендуется использовать колонки с неполярными фазами (типа SE-30, SE-54). Колонки с более полярными фазами рекомендуется использовать при идентификации пропана или 3,4-ДХА.

Условия хроматографирования, обеспечивающие наилучшее разделение пиков, следует устанавливать свои для каждого конкретного хроматографа и колонки, исходя из приведённых ниже рекомендаций.

Для набивной колонки:

- температура испарителя.....от 210 °С до 230 °С;
- температура колонки.....от 180 °С до 200 °С;
- температура детектора.....от 240 °С до 250 °С;
- расход азота через колонку.....от 30 до 40 см³/мин;
- расход азота на поддув детектора в соответствии с руководством по эксплуатации данного хроматографа;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца).....240 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

Для капиллярной колонки:

- температура испарителя.....от 220 °С до 240 °С;
- температура детектора.....от 240 °С до 260 °С;
- расход газа-носителя через колонку.....от 1,5 до 2 см³/мин;
- деление потока.....от 1:5 до 1:8;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца).....240 мм/ч;

- режим программирования температуры термостата колонки: начальная температура 100 °С, затем повышение температуры со скоростью от 10 °С/мин до 15 °С/мин; изотерма в диапазоне от 220°С до 240°С в течение 5 мин;
- расход азота на поддув детектора в соответствии с руководством по эксплуатации данного хроматографа;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

16.7.10. Порядок выполнения измерений

16.7.10.1. Холостое измерение

Холостое измерение проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты применяемых реактивов и материалов.

Для выполнения холостого измерения берут 800 см³ дистиллированной воды, очищенной гексаном, и проводят последовательно все операции по 16.7.10.3-16.7.10.5.

Если пики на хроматограмме холостого опыта совпадают по временам удерживания с пиком пропанила или анилида 3,4-ДХА, то путём постадийного исследования устанавливают, какой из реактивов загрязнён, и проводят его очистку или заменяют реактивом из другой партии. Очистку используемых растворителей проводят 1-2-кратной перегонкой в установке с дефлегматором.

16.7.10.2. Очистка проб воды гексаном

Нефильтрованную пробу воды тщательно перемешивают, отмеряют цилиндром 800 см³ воды и переносят ее в делительную воронку вместимостью 1000 см³. Вносят от 5 до 7 см³ гексана и выполняют экстракцию, встряхивая пробу в течение 4 мин. Оставляют пробу для расслаивания на 15-30 мин. Затем водную фазу переносят либо в другую чистую делительную воронку, либо в химический стакан вместимостью 1000 см³, а гексановый экстракт отбрасывают. Если пробу перенесли в стакан, то делительную воронку ополаскивают 10 см³ ацетона и 50 см³ дистиллированной воды, очищенной гексаном, ацетон и воду после ополаскивания отбрасывают. После этого водную пробу из стакана возвращают в делительную воронку.

16.7.10.3. Извлечение пропанила и 3,4-ДХА

В очищенную гексаном пробу воды добавляют мерным цилиндром 16 см³ насыщенного раствора сульфата натрия, 8 см³ буферного

раствора, 20 см³ хлороформа и интенсивно экстрагируют пробу в течение 8-10 мин вручную или 30 мин на аппарате для встряхивания воронок. Дают смеси в делительной воронке расслоиться в течение 15-30 мин. Хлороформный экстракт фильтруют в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³ через слой безводного сульфата натрия (10 г), помещенного в воронку на подложку из обезжиренной ваты. Для обезжиривания вату промывают ацетоном и хлороформом и высушивают в вытяжном шкафу. Перед фильтрованием слой сульфата натрия смачивают хлороформом. К пробе воды в делительной воронке добавляют ещё 20 см³ хлороформа и повторяют экстракцию. Второй экстракт фильтруют в ту же коническую колбу и дополнительно промывают слой сульфата натрия и вату 5 см³ хлороформа, собирая промывную порцию в ту же колбу.

16.7.10.4. Концентрирование экстракта

Объединенный экстракт переносят в устройство для концентрирования, например, аппарат Кудерны-Даниша. Колбу, в которой находился экстракт, обмывают изнутри дважды хлороформом объёмами по 5 см³ и присоединяют промывные порции к экстракту.

К аппарату Кудерны-Даниша, содержащему полученный хлороформный экстракт, пипеткой добавляют 1,0 см³ изоктана, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре от 90 °С до 95 °С так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости – защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном). Экстракт упаривают в этих условиях до объема, примерно, 1,0 см³.

Удаление растворителя длится 30 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе. Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают 3 см³ гексана и отсоединяют пробирку с концентратом.

После отсоединения пробирки её содержимое переносят в градуированную пробирку с притёртой пробкой вместимостью 5 см³. Пробирку аппарата, в которой находился концентрат, дважды обмывают внутри гексаном объёмами по 1,0 см³, объединяя промывные порции гексана с концентратом экстракта в градуированной пробирке. Содержимое пробирки концентрируют до объёма 1,0 см³ струёй азота или воздуха (воздух подают микрокомпрессором через фильтр с активным углем) на водяной бане при температуре около 55 °С.

Вместо аппарата Кудерны-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом на водяной бане с температурой около 60 °С под струей очищенного воздуха или азота или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 35 °С).

16.7.10.5. Ацилирование 3,4-ДХА

В градуированную пробирку с концентратом, полученным по 16.7.10.4, с помощью микрошприца добавляют 3 мм³ трифторуксусного ангидрида или хлорангидрида гептафтормасляной кислоты, содержимое пробирки перемешивают и оставляют на 4 мин. Затем добавляют 1 см³ очищенной гексаном дистиллированной воды, смесь перемешивают и дают отстояться. После разделения слоев пипеткой-капельницей осторожно отбирают основную часть экстракта так, чтобы не захватить воду, помещают его в виалу вместимостью 0,5 или 1 см³, плотно закрывают и хранят в холодильнике не более 5 сут.

Если определять 3,4-ДХА нет необходимости, то ацилирование экстракта не проводят. В этом случае в хроматограф вводят аликвоту концентрата экстракта, полученного по 16.7.10.4.

16.7.10.6. Хроматографирование экстрактов

После выхода хроматографа на рабочий режим в испаритель хроматографа вводят 4-5 мм³ (при использовании набивной колонки) или 2 мм³ (при использовании капиллярной колонки) градуировочного образца № 3 или № 4 и записывают хроматограмму. Устанавливают времена удерживания пропанила и анилида 3,4-ДХА по результатам трёх хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом анализа проб.

Затем в испаритель хроматографа вводят аликвоту концентрата, полученного по 16.7.10.4 или 16.7.10.5. Объемы вводимых в хроматограф аликвот градуировочных образцов и проб должны быть одинаковы. Пропанил и 3,4-ДХА идентифицируют, сравнивая их времена удерживания на хроматограмме градуировочного образца со временами удерживания соответствующих пиков на хроматограммах проб.

Для выполнения расчетов массовой концентрации пропанила и 3,4-ДХА в качестве градуировочного образца следует выбирать такие градуировочные образцы из приведенных в таблице 16.18, высоты пиков на хроматограммах которых наиболее близки к высотам пиков на хроматограммах проб. Если содержание пропанила и 3,4-ДХА в пробе превышает содержание их в образце № 5, то отбирают пипет-

кой или микрошприцем аликвоту концентрата экстракта, полученного по 16.7.10.4 или 16.7.10.5, помещают ее в вials или пробирку, добавляют гексан или изооктан до объема 1,0 см³, перемешивают и повторяют измерение.

16.7.10.7. Определение коэффициента потерь

В процессе проведения процедуры анализа проб воды происходит некоторая потеря определяемых веществ. Во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают концентрацию пропанила и 3,4-ДХА, введен коэффициент b , учитывающий эти потери. Величина потерь зависит, главным образом, от применяемого оборудования для концентрирования экстрактов, в меньшей степени – от типа анализируемой природной воды, ее минерализации и т.д.

Для определения коэффициента потерь в две делительные воронки вносят по 800 см³ природной воды определенного типа. В одну из воронок пипеткой вместимостью 0,5 см³ добавляют по 0,3-0,5 см³ градуировочных растворов пропанила и 3,4-ДХА с массовой концентрацией 20,0 мкг/см³. Содержимое воронки перемешивают. Затем обе пробы анализируют согласно 16.7.10.2-16.7.10.6, применяя то оборудование для концентрирования экстрактов, которое используется в данной лаборатории.

Описанную процедуру повторяют 3 раза. Рассчитывают коэффициенты потерь пропанила и 3,4-ДХА b по формуле

$$b = \frac{C_d}{X' - X}, \quad (16.20)$$

где C_d – массовая концентрация добавки пропанила и 3,4-ДХА к пробе воды, мкг/дм³;

X' – массовая концентрация пропанила и 3,4-ДХА в пробе воды с добавкой (среднее арифметическое из 3 измерений), мкг/дм³;

X – массовая концентрация пропанила и 3,4-ДХА в пробе воды без добавки (среднее арифметическое из 3 измерений), мкг/дм³.

Массовую концентрацию пропанила и 3,4-ДХА в пробах воды с добавками и без добавок X' и X , соответственно, находят по формуле (16.21) при $b = 1$.

Определение коэффициентов потерь проводят для каждого типа воды, анализируемой в лаборатории.

Ориентировочные величины b , полученные при метрологической аттестации методики, составляют: для пропанила – 1,2; для 3,4-ДХА – 1,7.

16.7.10.8. Устранение мешающих влияний

Предварительная очистка проб воды гексаном уменьшает до приемлемого уровня мешающее влияние матрицы воды. В случае неоднозначной идентификации рекомендуется провести измерения на колонке с более полярной фазой (типа OV-17, HP 1701). Идентифицированным вещество считается в том случае, когда время выхода на обеих фазах соответствует градуировочному образцу.

Прокаливание безводного сульфата натрия согласно 16.7.9.1.1 практически устраняет возможность загрязнения экстрактов при осушении.

16.7.11. Обработка результатов измерений

16.7.11.1. Массовую концентрацию пропанила и 3,4-ДХА в пробе анализируемой воды X , мкг/дм³, рассчитывают по формулам

$$X = \frac{C_{\text{гр}} \cdot h_x \cdot b \cdot V \cdot 1000 \cdot \eta}{h_{\text{гр}} \cdot V_1} \quad (16.21)$$

или

$$X = \frac{C_{\text{гр}} \cdot S_x \cdot b \cdot V \cdot 1000 \cdot \eta}{S_{\text{гр}} \cdot V_1}, \quad (16.22)$$

где $C_{\text{гр}}$ – массовая концентрация пропанила и 3,4-ДХА в градуировочном образце, мкг/см³;

h_x – высота пика пропанила или 3,4-ДХА на хроматограмме пробы, мм;

V – объем концентрата пробы, см³;

η – степень разбавления концентрата пробы (если разбавление не проводилось, $\eta = 1$);

$h_{\text{гр}}$ – высота пика пропанила или 3,4-ДХА на хроматограмме градуировочного образца, мм;

S_x – площадь пика пропанила или 3,4-ДХА на хроматограмме пробы, мм²;

$S_{\text{гр}}$ – площадь пика пропанила или 3,4-ДХА на хроматограмме градуировочного образца, мм²;

V_1 – объем пробы воды, взятый для анализа, см³.

16.7.12. Оформление результатов измерений

16.7.12.1. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{),} \quad (16.23)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации гербицида, мкг/дм³ (см. таблицу 16.17).

16.7.12.2. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

16.7.13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

16.7.13.1. Общие положения

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

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

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности).

16.7.13.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

16.7.13.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5, часть 1.

16.7.14. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

16.8. РД 52.24.438. Массовая концентрация МЦПА и 2,4-Д в водах. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом

16.8.1. Область применения

16.8.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в пробах природных и очищенных сточных вод в

диапазоне от 3 до 200 мкг/дм³ для МЦПА и от 0,05 до 2,0 мкг/дм³ для 2,4-Д при измерении по варианту 1 и в диапазоне от 2,0 до 60 мкг/дм³ для 2,4-Д при измерении по варианту 2.

16.8.1.2. Допускается выполнение измерений массовых концентраций МЦПА и 2,4-Д, превышающих верхний предел указанных выше диапазонов, при разбавлении гексанового экстракта в соответствии с 16.8.10.6.

16.8.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

16.8.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

16.8.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 16.19, 16.20.

Таблица 16.19

Диапазон измерений массовой концентрации 2,4-Д, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности Р = 0,95

Вариант измерения	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
1	От 0,05 до 2,0 включ.	$0,002+0,08 \cdot X$	$0,003+0,098 \cdot X$	$0,003+0,078 \cdot X$	$0,007+0,20 \cdot X$
2	От 2,0 до 10,0 включ. Св. 10,0 до 60,0 включ.	$0,3+0,022 \cdot X$ $0,050 \cdot X$	$0,4+0,031 \cdot X$ $0,070 \cdot X$	$0,3+0,025 \cdot X$ $0,070 \cdot X$	$0,8+0,062 \cdot X$ $0,16 \cdot X$

При выполнении измерений массовой концентрации МЦПА свыше 200 мкг/дм³, 2,4-Д свыше 2,0 мкг/дм³ при измерении по варианту 1 и свыше 60 мкг/дм³ при измерении по варианту 2 методики после соответствующего разбавления экстракта погрешности измерения не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблицах 16.19, 16.20 зависимостям.

Таблица 16.20

Диапазон измерений массовой концентрации МЦПА, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
От 3 до 200 включ.	$0,7+0,06 \cdot X$	$0,9+0,08 \cdot X$	$0,7+0,06 \cdot X$	$1,8+0,16 \cdot X$

Предел обнаружения МЦПА составляет 2 мкг/дм^3 , 2,4-Д – $0,03 \text{ мкг/дм}^3$ при измерении по варианту 1 и 1 мкг/дм^3 при измерении по варианту 2.

16.8.2.2. См. 15.3.2.2.

16.8.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

16.8.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

16.8.3.1.1. Хроматограф газовый Цвет-500, Цвет-800, Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2 или другой с электрозахватным детектором любого типа (далее ЭЗД) и пламенно-ионизационным детектором (далее – ПИД).

16.8.3.1.2. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

16.8.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с пределом взвешивания 500 г.

16.8.3.1.4. Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 – 2 шт.

16.8.3.1.5. Государственные стандартные образцы (далее – ГСО): ГСО 7648-99 или ГСО 9105-2008 состава пестицида 2,4-Д (2,4-Д, кислота); ГСО 8627-2004 состава пестицида МЦПА; ГСО 7304-96, раствор 2,4-Д в ацетоне, $0,1 \text{ г/дм}^3$.

16.8.3.1.6. Секундомер механический по ГОСТ 8.423-81.

16.8.3.1.7. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см^3 – 1 шт.; 50 см^3 – 3 шт.; 100 см^3 – 2 шт.

16.8.3.1.8. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 7 шт.; 2 см³ – 3 шт.; 5 см³ – 7 шт.

16.8.3.1.9. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см³ – 2 шт.

16.8.3.1.10. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 3 шт.; 100 см³ – 3 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 3 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

16.8.3.1.11. Пробирки градуированные исполнения 2 с притертыми пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 5 см³ – 20 шт.; 10 см³ – 20 шт.

16.8.3.1.12. V-виалы (микрореакционные сосуды) с коническим дном, с оцифровкой, с наименьшим делением 0,1-0,3 см³ вместимостью 1-2 см³ (например, № 33295 по каталогу фирмы «Supelco») – 6 шт.; с наименьшим делением 1 см³ вместимостью 3-5 см³ (например, № 33297 и № 33299 по каталогу фирмы «Supelco») – 6 шт.

16.8.3.1.13. Колбы Кн исполнения 1, ТС по ГОСТ 25336-82 с притертыми пробками вместимостью 100 см³ – 10 шт.

16.8.3.1.14. Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 10 или 25 см³ – 6 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 6 шт.

16.8.3.1.15. Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром: 25 мм – 4 шт.; 36 мм – 2 шт.; 56 мм – 2 шт.; 75 мм – 1 шт.

16.8.3.1.16. Стаканы, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см³ – 2 шт.; 600 см³ – 6 шт.

16.8.3.1.17. Колонки газохроматографические стеклянные длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм или кварцевые капиллярные колонки НР-5, НР-50+, НР-1701 или аналогичные другой марки длиной 25-30 м, диаметром 0,32 мм с толщиной плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм (далее – капиллярная колонка).

16.8.3.1.18. Чашка выпарительная №4 или 5 по ГОСТ 9147-80 – 2 шт.

16.8.3.1.19. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-14/8 или СВ-19/9 – 2 шт.; СВ-24/10 – 2 шт.; СВ-34/12 – 1 шт.

16.8.3.1.20. Устройство для концентрирования экстрактов: аппарат Кудерны-Даниша (см. рисунок 16.1а) – 4 шт., или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 см³ (см. рисунок 16.1б) – 4 шт., или испаритель ротационный ИР-1М по ТУ 25-11-917 – 1 шт.

16.8.3.1.21. Холодильник типа ХПТ исполнения 2 (холодильник обратный) по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

16.8.3.1.22. Установка из стекла группы ТС для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³, дефлегматор длиной не менее 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 исполнения 1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82; термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23, длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по ТУ 25-2021.007-88.

16.8.3.1.23. Пипетка Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 2 шт.

16.8.3.1.24. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 250 мм по ГОСТ 25336-82.

16.8.3.1.25. Склянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82.

16.8.3.1.26. Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 4-5 мм и длиной 18-20 см.

16.8.3.1.27. Посуда стеклянная для отбора проб и хранения растворов вместимостью 100; 250; 500; 1000 см³.

16.8.3.1.28. Шпатели по ГОСТ 9147-80 – 2 шт.

16.8.3.1.29. Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

16.8.3.1.30. Микрокомпрессор аквариумный любого типа.

16.8.3.1.31. Насос вакуумный любого типа.

16.8.3.1.32. Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа.

16.8.3.1.33. Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур до 200 °С.

16.8.3.1.34. Баня водяная терморегулируемая любого типа (например, ТБ-6/24, ЛАБ-ТБ-4).

16.8.3.1.35. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

16.8.3.1.36. Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 16.8.3.1.

16.8.3.2. Реактивы и материалы

16.8.3.2.1. Хромосорб W-HP или Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесённой неподвижной фазы SE-30, SE-54, OV-17 или XE-60.

16.8.3.2.2. н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х. ч.

16.8.3.2.3. Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

16.8.3.2.4. Диэтиловый эфир по ГОСТ 6265-74, ч.д.а.

16.8.3.2.5. Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87.

16.8.3.2.6. Бор трёхфтористый-метанол, комплекс (14-15 % BF_3), по ТУ 6-09-15-404-79, ч. (реактив используется при определении по варианту 1)

16.8.3.2.7. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

16.8.3.2.8. Натрий серноокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

16.8.3.2.9. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

16.8.3.2.10. Калия гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а.

16.8.3.2.11. Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат натрия) по ГОСТ 4201-79, х.ч. или ч.д.а.

16.8.3.2.12. Калий сернистоокислый пиро (дисульфит калия) по ТУ 6-09-5312-86, ч.д.а.

16.8.3.2.13. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.

16.8.3.2.14. Кальций окись (оксид кальция) по ГОСТ 8677-76, ч.д.а.

16.8.3.2.15. Универсальная индикаторная бумага pH 1-12 по ТУ 6-09-1181-76.

16.8.3.2.16. Азот нулевой марки «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный, ос.ч. (1 сорт) по ГОСТ 9293-74.

16.8.3.2.17. Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

16.8.3.2.18. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

16.8.3.2.19. Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

16.8.3.2.20. Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

16.8.3.2.21. Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5-6 мм.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 16.8.3.2.

16.8.4. Метод измерений

Выполнение измерений основано на извлечении гербицидов из подкисленной пробы воды экстракцией диэтиловым эфиром. Выделенные МЦПА и 2,4-Д этерифицируют с помощью комплекса бор трёхфтористый-метанол при выполнении измерений по варианту 1 или этиловым спиртом в присутствии серной кислоты при выполнении измерений по варианту 2. Эфиры МЦПА и 2,4-Д извлекают из реакционной смеси гексаном и количественно определяют газохроматографическим методом. При экстракции из кислой среды присутствующие в воде натриевые и аммониевые соли МЦПА и 2,4-Д гидролизуются до соответствующих кислот и определяются в сумме.

Идентификацию эфиров МЦПА и 2,4-Д осуществляют по временам удерживания, расчёт концентрации проводят по соотношению высот или площадей их хроматографических пиков на хроматограммах градуировочных растворов и пробы.

16.8.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

16.8.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

16.8.5.2. См. 16.3.5.2.

16.8.5.3. См. 15.3.5.3.

16.8.5.4. См. 16.6.5.4.

16.8.5.5. См. 15.3.5.5.

16.8.5.6. Градуировочные растворы и экстракты гербицидов, а также сливы органических растворителей собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам.

16.8.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 2 лет, владеющие техникой газохроматографического анализа и освоившие методику.

16.8.7. Условия выполнения измерений

См. 15.3.7.

16.8.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Из пробоотборника пробу без фильтрования переносят в стеклянные бутылки вместимостью 0,5-1 дм³ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой (или алюминиевой фольгой) корковыми или полипропиленовыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается.

Экстракцию проб воды, предназначенных для определения в них МЦПА и 2,4-Д, желательно выполнить в день отбора пробы. Допускается хранение водных проб при температуре 5 ± 2 °С не более 5 сут.

Осушенные безводным сульфатом натрия эфирные экстракты в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре 5 ± 2 °С не более 5 сут., сухие остатки после упаривания эфирных экстрактов – до 30 сут.

16.8.9. Подготовка к выполнению измерений

16.8.9.1. Приготовление растворов и реактивов

16.8.9.1.1. Сульфат натрия безводный

Перед использованием сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при температуре от 350 °С до 400 °С в течение 8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в эксикаторе.

16.8.9.1.2. Раствор сульфата натрия, 10 %-ный

Растворяют 20 г безводного сульфата натрия в 180 см³ дистиллированной воды. После приготовления раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 10 см³ гексана в течение 5 мин. Гексанный слой отбрасывают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более недели.

16.8.9.1.3. Раствор гидрокарбоната и сульфата натрия

Растворяют 1 г гидрокарбоната натрия в 180 см³ дистиллированной воды. После растворения гидрокарбоната натрия в этом же растворе растворяют 20 г безводного сульфата натрия. Полученный рас-

твор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 10 см³ гексана. Гексановый слой отбрасывают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более недели.

16.8.9.1.4. Раствор дисульфита калия, 10 %-ный

Растворяют 10 г дисульфита калия в 90 см³ дистиллированной воды. Применяют свежеприготовленный раствор.

16.8.9.1.5. Раствор гидроксида натрия, 5 г/дм³

Растворяют 0,5 г гидроксида натрия в 100 см³ насыщенного раствора хлорида натрия.

16.8.9.1.6. Насыщенный раствор хлорида натрия

Растворяют 140 г хлорида натрия в 400 см³ дистиллированной воды.

16.8.9.1.7. Диэтиловый эфир

16.8.9.1.7.1. Перед употреблением диэтиловый эфир очищают от органических перекисей и прочих примесей. Для очистки используют одну из процедур, изложенных в 16.8.9.1.7.2 и 16.8.9.1.7.3. Для экстракции применяют свежеперегнанный диэтиловый эфир.

16.8.9.1.7.2. Диэтиловый эфир наливают в сухую склянку с навинчивающейся пробкой (целесообразно использовать склянку из-под растворителей) и добавляют к нему от 3 до 5 г гидроксида натрия или калия.

Склянку плотно закрывают пробкой и оставляют, периодически перемешивая содержимое склянки встряхиванием. Если менее чем через 1 ч после добавления гидроксида натрия (калия) он полностью растворился в выделившейся из диэтилового эфира воде, то добавляют ещё одну порцию гидроксида натрия (калия). Повторяют процедуру до тех пор, пока очередная порция гидроксида натрия (калия) или часть её через 1,0-1,5 ч при периодическом встряхивании склянки останется нерастворившейся. После этого содержимому склянки дают отстояться и переливают диэтиловый эфир в другую такую же склянку так, чтобы в неё не попал водный слой.

К диэтиловому эфиру вновь добавляют около 5 г гидроксида натрия (калия), плотно закрывают склянку и оставляют примерно на 2 сут., периодически встряхивая. Затем диэтиловый эфир фильтруют через 10-15 г прокалённого сульфата натрия, помещённого в лабораторную воронку на подложку из промытой гексаном ваты, и перегоняют на водяной бане.

16.8.9.1.7.3. Диэтиловый эфир наливают в делительную воронку и приливают раствор дисульфита калия из расчета 10 см³ раствора восстановителя на 100 см³ диэтилового эфира. Содержимое в делительной воронке оставляют на 50 мин, периодически встряхивая. Затем водный слой отбрасывают, а слой эфира дважды промывают раствором гидро-

ксида натрия в насыщенном растворе хлорида натрия и ещё 2-3 раза насыщенным раствором хлорида натрия объемами по 10 см³ раствора на каждые 100 см³ эфира. Затем диэтиловый эфир фильтруют через 10-15 г прокалённого сульфата натрия, помещённого в лабораторную воронку на подложку из промытой гексаном ваты, и перегоняют на водяной бане.

16.8.9.1.8. Оксид кальция

Перед употреблением для осушения этилового спирта препарат прокалывают при температуре 350 °С в течение 5 ч.

16.8.9.1.9. Спирт этиловый, абсолютный

Для получения абсолютного этилового спирта его кипятят в колбе с обратным холодильником над прокалённым оксидом кальция (25 г оксида на каждые 100 см³ этанола) в течение 3 ч, после чего перегоняют с применением дефлегматора. Выход абсолютного спирта около 70 %. Абсолютный спирт хранят в герметично закрытой склянке при комнатной температуре не более 3 мес. и используют для этерификации 2,4-Д и МЦПА по варианту 2.

16.8.9.1.10. Дистиллированная вода, очищенная гексаном

К 1 дм³ дистиллированной воды, помещенной в делительную воронку, добавляют 15-20 см³ гексана и встряхивают воронку в течение 3 мин. Дают содержимому воронки отстояться. После полного разделения слоёв водный слой помещают в склянку с притертой пробкой, а гексановый экстракт отбрасывают.

16.8.9.2. Приготовление фильтра для очистки воздуха

См. 16.3.9.5.

16.8.9.3. Подготовка набивной колонки

16.8.9.3.1. Стекланную хроматографическую колонку внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м промывают последовательно ацетоном и гексаном, сушат при температуре от 170 °С до 200 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой SE-30, SE-54, OV-17 или XE-60.

16.8.9.3.2. Для заполнения хроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном и гексаном стекловолокна и присоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым концом при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

16.8.9.3.3. Заполненную стеклянную хроматографическую колонку (далее – набивная колонка) закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку от 35 до 45 см³/мин, выдерживают колонку при температуре от 60 °С до 70 °С в течение 20-30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью от 2 до 3 град/мин до 230-250 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8 ч.

16.8.9.4. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования набивной колонки её подсоединяют к детектору, устанавливают расход газоносителя (азота) через колонку от 35 до 45 см³/мин и проверяют герметичность соединений. Кондиционирование капиллярной колонки проводят в соответствии с рекомендациями производителя в прилагаемом паспорте.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. После выхода прибора на рабочий режим вводят в хроматограф несколько раз аликвоты градуировочных образцов (по 5-6 мм³ в набивную и по 2 мм³ – в капиллярную колонку) и проверяют эффективность разделения эфиров 2,4-Д и МЦПА. Объемы вводимых в хроматограф аликвот градуировочных образцов и проб должны быть одинаковыми.

Условия хроматографирования, обеспечивающие наилучшее разделение пиков, следует устанавливать свои для каждого конкретного хроматографа и колонки, исходя из приведённых ниже рекомендаций.

Для набивной колонки:

- температура испарителя.....от 220 °С до 240 °С;
- температура колонки.....от 190 °С до 210 °С;
- температура детектора.....от 250 °С до 270 °С;
- расход азота через колонку.....от 35 до 45 см³/мин;
- расход азота на поддув детектора в соответствии с руководством по эксплуатации данного хроматографа;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца).....240 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

Для капиллярной колонки:

- температура испарителя.....от 230 °С до 250 °С;
- температура детектора.....от 260 °С до 280 °С;
- расход газа-носителя через колонку от 1,5 до 2 см³/мин;
- деление потока от 1:5 до 1:10;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца).....240 мм/ч;
- режим программирования температуры термостата колонки: изотерма при 80 °С в течение 1 мин, затем повышение температуры со скоростью от 10 °С/мин до 15 °С/мин; изотерма в диапазоне от 220 °С до 250 °С в течение 3-5 мин;
- расход азота на поддув детектора в соответствии с руководством по эксплуатации данного хроматографа;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

16.8.9.5. Приготовление градуировочных растворов МЦПА и 2,4-Д

16.8.9.5.1. Градуировочные растворы 2,4-Д и МЦПА готовят из аттестованных растворов 2,4-Д и МЦПА с массовой концентрацией 1,00 мг/см³, или непосредственно из ГСО, содержащего раствор 2,4-Д или МЦПА в ацетоне.

Приготовление аттестованных растворов АР-МЦПА, АР-2,4Д из ГСО, содержащих сухие вещества гарантированной чистоты, осуществляют согласно приложению В.7.

16.8.9.5.2. Для приготовления градуировочного раствора 2,4-Д № 1 с массовой концентрацией 10,0 мкг/см³ отбирают 1,0 см³ аттестованного раствора АР-2,4Д пипеткой вместимостью 1 см³, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят ацетоном до метки и перемешивают. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

16.8.9.5.3. Для приготовления градуировочного раствора 2,4-Д №2 с массовой концентрацией 0,50 мкг/см³ отбирают 2,5 см³ градуировочного раствора 2,4-Д № 1 градуированной пипеткой вместимостью 5 см³, переносят его в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят ацетоном до метки и перемешивают. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более недели.

16.8.9.5.4. Для приготовления градуировочного раствора МЦПА № 1 с массовой концентрацией 50,0 мкг/см³ отбирают 5,0 см³ аттестованного раствора АР-МЦПА пипеткой с одной отметкой вместимо-

стью 5 см³, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят ацетоном до метки и перемешивают. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

16.8.9.5.5. Для приготовления градуировочного раствора МЦПА № 2 с массовой концентрацией 10,0 мкг/см³ отбирают 5,0 см³ градуировочного раствора МЦПА № 1 пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см³, переносят его в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводят ацетоном до метки и перемешивают. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес.

16.8.9.6. Приготовление градуировочных образцов

Градуировочные образцы, содержащие метиловые (вариант 1) или этиловые (вариант 2) эфиры 2,4-Д и МЦПА, готовят из градуировочных растворов 2,4-Д и МЦПА по схеме, приведенной в таблице 16.21. Для приготовления образцов в пробирку с притёртой пробкой вместимостью 10 см³ градуированными пипетками вместимостью 1, 2 и 5 см³ вносят указанные в таблице аликвоты градуировочных растворов, затем содержимое пробирки упаривают досуха под несильной струёй азота или очищенного воздуха на водяной бане при температуре от 40 °С до 45 °С. Далее осуществляют этерификацию сухого остатка, извлечение метиловых или этиловых эфиров 2,4-Д и МЦПА и хроматографирование в соответствии с 16.8.10.5.1-16.8.10.5.2.

Таблица 16.21

Схема приготовления градуировочных образцов 2,4-Д и МЦПА

Номер градуировочного образца	Номер градуировочного раствора, используемого для приготовления градуировочного образца		Объем градуировочного раствора, вносимый в пробирку, см ³		Массовая концентрация в градуировочном образце, мкг/см ³	
	2,4-Д	МЦПА	2,4-Д	МЦПА	2,4-Д	МЦПА
1	2	-	0,10	-	0,05	-
2	2	-	0,40	-	0,20	-
3	2	-	1,00	-	0,50	-
4	2	2	2,00	1,00	1,00	10,0
5	1	2	0,20	2,00	2,00	20,0
6	1	1	0,50	0,80	5,00	40,0
7	1	1	1,00	1,20	10,0	60,0
8	1	1	3,00	2,00	30,0	100

Полученные гексановые экстракты используют в качестве градуировочных образцов. Содержание 2,4-Д и МЦПА в каждом из образцов приведено в таблице 16.21. Высоты или площади хроматогра-

фических пиков, отвечающих данному содержанию МЦПА и 2,4-Д в образцах, находят как среднее из 2-3 хроматографирований.

Градуировочные образцы хранят в холодильнике не более 5 сут.

16.8.10. Выполнение измерений

16.8.10.1. Выполнение холостого опыта

Холостой опыт проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты реактивов и материалов, используемых в анализе.

Для выполнения холостого опыта берут 500 см³ очищенной гексаном дистиллированной воды и обрабатывают ее согласно 16.8.10.3-16.8.10.6.

Если пики на хроматограмме холостого опыта совпадают по временам удерживания с пиками эфиров 2,4-Д или МЦПА, либо наблюдается высокое значение фонового сигнала, то необходимо путём поэтапного исследования установить, какой из реактивов или материалов загрязнён, и провести его очистку или заменить этим же реактивом, но из другой партии. Растворители очищают перегонкой, растворы и материалы – промыванием (экстракцией) растворителями.

16.8.10.2. Предварительная очистка проб воды гексаном

Нефильтрованную пробу воды объемом 500 см³ помещают в делительную воронку, добавляют 20 см³ гексана, закрывают воронку пробкой и встряхивают её в течение 3 мин.

После экстракции содержимому воронки дают расслоиться в течение 15-30 мин. Водную фазу переносят в чистый химический стакан, из которого её возвращают в делительную воронку после ополаскивания последней дважды ацетоном объёмами по 15-20 см³, или переносят в другую (чистую) делительную воронку. Гексановый экстракт отбрасывают.

16.8.10.3. Извлечение из воды МЦПА и 2,4-Д

В очищенную гексаном пробу воды в делительной воронке пипеткой вносят 2 см³ концентрированной серной кислоты и содержимое воронки перемешивают. С помощью универсальной индикаторной бумаги проверяют величину рН подкисленной пробы воды. Если величина рН больше 2, в пробу добавляют еще от 0,5 до 1,0 см³ кислоты.

К подкисленной пробе воды добавляют от 80 до 100 см³ очищенного диэтилового эфира (объём эфира зависит от типа анализируемой воды и окружающей температуры и выбирается так, чтобы объём

первого экстракта составлял 30-35 см³) и экстрагируют пробу воды встряхиванием в течение 5 мин, периодически приоткрывая пробку делительной воронки.

Дают содержимому воронки расслоиться в течение 15-20 мин, затем водную фазу сливают в химический стакан, а эфирный экстракт переносят в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³.

Пробу воды возвращают в делительную воронку и повторно экстрагируют 20 см³ диэтилового эфира. После расслоения содержимого делительной воронки водную фазу отбрасывают, а второй экстракт объединяют с первым в конической колбе. Делительную воронку ополаскивают внутри дважды по 10 см³ диэтилового эфира и промывные порции эфира также объединяют с экстрактом.

В колбу с объединенным эфирным экстрактом вносят небольшими порциями безводный сульфат натрия в количестве 4-5 г при постоянном перемешивании содержимого колбы. Затем эфирный экстракт фильтруют через предварительно смоченный диэтиловым эфиром слой безводного сульфата натрия (7-8 г), помещенного в воронку на подложку из обезжиренной медицинской ваты. Колбу, в которой был экстракт, обмывают дважды по 5 см³ диэтилового эфира, фильтруя промывные порции диэтилового эфира через тот же слой безводного сульфата натрия, который затем дополнительно промывают 5 см³ диэтилового эфира.

Весь фильтрат (экстракты и промывные порции диэтилового эфира) собирают в аппарат Кудерны-Даниша, колбу с Г-образным отводом или колбу ротационного испарителя. Если экстракт необходимо оставить на хранение, то фильтрат собирают в колбу с притёртой пробкой вместимостью 100 см³.

16.8.10.4. Концентрирование экстракта

К аппарату Кудерны-Даниша, содержащему экстракт, полученный по 16.8.10.3, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню с температурой около 45 °С так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости – защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном или обернуть стеклотканью). Экстракт упаривают до объёма, примерно, 0,5 см³. Удаление растворителя длится 15-20 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе.

Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают изнутри 3 см³ диэтилового эфира, отсоединяют нижнюю пробирку с концентратом и её содержимое переносят в пробирку с притертой пробкой вместимостью 10 см³, фильтруя через 2 г безводного сульфата натрия, помещённого в воронку на подложку из обезжиренной ваты. Пробирку аппарата дважды обмывают внутри диэтиловым эфиром объёмами примерно по 2 см³ и промывные порции диэтилового эфира также пропускают через тот же слой сульфата натрия, который затем дополнительно промывают порцией диэтилового эфира объёмом 2 см³.

Пробирку с фильтратом помещают на водяную баню с температурой около 45 °С и её содержимое упаривают под струёй азота или воздуха почти досуха (примерно до 0,1 см³), следя за тем, чтобы эфир в процессе его упаривания не переохлаждался. После этого вынимают пробирку из бани и упаривают эфир досуха под слабой струёй азота или воздуха.

Если эфирный экстракт собирали в колбу с притертой пробкой, то после перенесения содержимого колбы в аппарат Кудерны-Даниша колбу ополаскивают дважды по 2-3 см³ диэтилового эфира, промывные порции эфира также помещают в аппарат Кудерны-Даниша и после этого осуществляют концентрирование.

Вместо аппарата Кудерны-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом при температуре водяной бани около 40 °С (следует избегать бурного кипения содержимого колбы) или с помощью ротационного испарителя.

16.8.10.5. Этерификация МЦПА и 2,4-Д и извлечение эфиров

16.8.10.5.1. Метилирование МЦПА и 2,4-Д (вариант 1)

16.8.10.5.1.1. В пробирку с сухим остатком эфирного экстракта вносят 1 см³ комплекса бор трёхфтористый-метанол. Пробирку закрывают притёртой пробкой и помещают на водяную баню с температурой (55±2)°С на 20 мин.

16.8.10.5.1.2. Пробирку извлекают из водяной бани, охлаждают до комнатной температуры и вносят в неё 3 см³ дистиллированной воды, очищенной гексаном. Содержимое пробирки слегка перемешивают, добавляют 3 см³ гексана, вновь перемешивают круговыми движениями и переносят содержимое пробирки полностью в делительную воронку вместимостью 10 или 25 см³, а в пробирку добавляют 2 см³ гексана и ополаскивают стенки пробирки.

Воронку закрывают пробкой и энергично встряхивают в течение 2 мин. Дают смеси расслоиться, водный слой как можно полнее пере-

носят в другую делительную воронку такой же вместимости, приливают в нее 2 см³ гексана из пробирки и повторяют экстракцию. После расслоения водный слой отбрасывают, а гексановый экстракт переносят в первую воронку. К объединенному гексановому экстракту приливают 3 см³ 0,5 %-ного раствора гидрокарбоната натрия. Делительную воронку закрывают пробкой, несколько раз встряхивают и после разделения слоёв водный слой отбрасывают. После этого гексановый экстракт промывают, встряхивая с 3 см³ 10%-ного раствора сульфата натрия. После разделения слоёв водный слой как можно полнее отбрасывают, а гексановый экстракт фильтруют через 1,0-1,5 г безводного сульфата натрия, помещенного в воронку на подложку из обезжиренной ваты и предварительно смоченного гексаном. Делительную воронку ополаскивают 2-3 раза по 0,5 см³ гексана и пропускают промывные порции гексана через тот же слой безводного сульфата натрия, который затем дополнительно промывают 1 см³ гексана. Фильтрат собирают в градуированную пробирку с притёртой пробкой вместимостью 5 см³. Объём фильтрата в пробирке доводят до 1,0 см³ упариванием его струёй азота или очищенного воздуха на водяной бане при температуре от 65 °С до 70°С.

16.8.10.5.2. Этилирование МЦПА и 2,4-Д (вариант 2)

В пробирку с сухим остатком эфирного экстракта вносят 1 см³ абсолютного этилового спирта и, после растворения сухого остатка, 0,5 см³ концентрированной серной кислоты. Пробирку закрывают притёртой пробкой, содержимое пробирки перемешивают и помещают пробирку на водяную баню с температурой (85±1) °С на 20 мин. Затем вынимают пробирку из водяной бани и далее извлекают и концентрируют эфиры, как описано в 16.8.10.5.1.2.

Примечание – вместо пробирок процедура метилирования или этилирования может быть выполнена в V – виалах номинальной вместимостью 3-5 см³. В этом случае воду и гексан для первой экстракции добавляют поочередно.

16.8.10.6. Хроматографирование

В испаритель хроматографа вводят аликвоту гексанового экстракта градуировочного образца (5-6 мм³ при использовании набивной колонки и 2 мм³ при использовании капиллярной колонки) и записывают хроматограмму. Устанавливают времена удерживания определяемых компонентов по результатам 2-3 хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно после выхода хроматографа на рабочий режим.

Характерные хроматограммы градуировочных образцов, содержащих метиловые эфиры МЦПА и 2,4-Д и этиловый эфир 2,4-Д при выполнении измерений с использованием набивных колонок и ЭЗД, представлены на рисунках 16.14 и 16.15 соответственно. На рисунках 16.16 и 16.17 представлены хроматограммы, полученные с использованием капиллярных колонок, ЭЗД и ПИД.

Выполнение измерений МЦПА в пробах с концентрацией менее 100 мкг/дм^3 , которым соответствуют градуировочные образцы № 4 – № 6, следует проводить только с использованием ПИД и капиллярных колонок. При более высоких концентрациях МЦПА допустимо определять по варианту 1 совместно с 2,4-Д на хроматографе с ЭЗД, используя как капиллярные, так и набивные колонки. При использовании разных детекторов вначале следует провести измерения с ЭЗД, затем с ПИД.

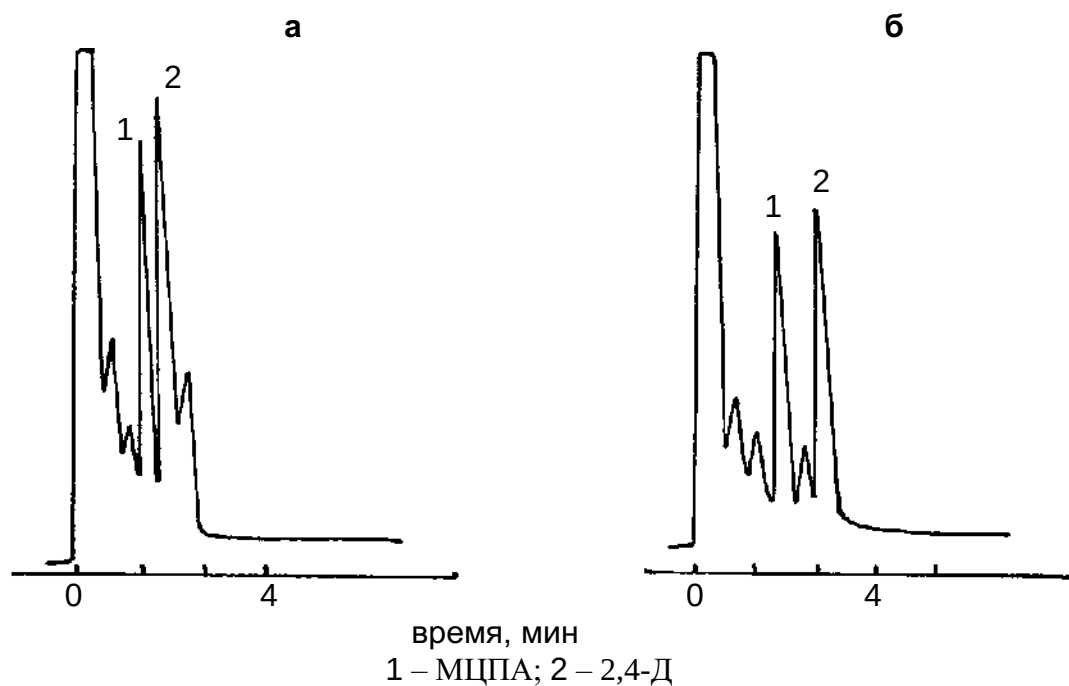


Рис. 16.14. Хроматограммы метиловых эфиров МЦПА и 2,4-Д при использовании набивной колонки с неподвижной фазой SE-30 (а) и XE-60 (б) и ЭЗД

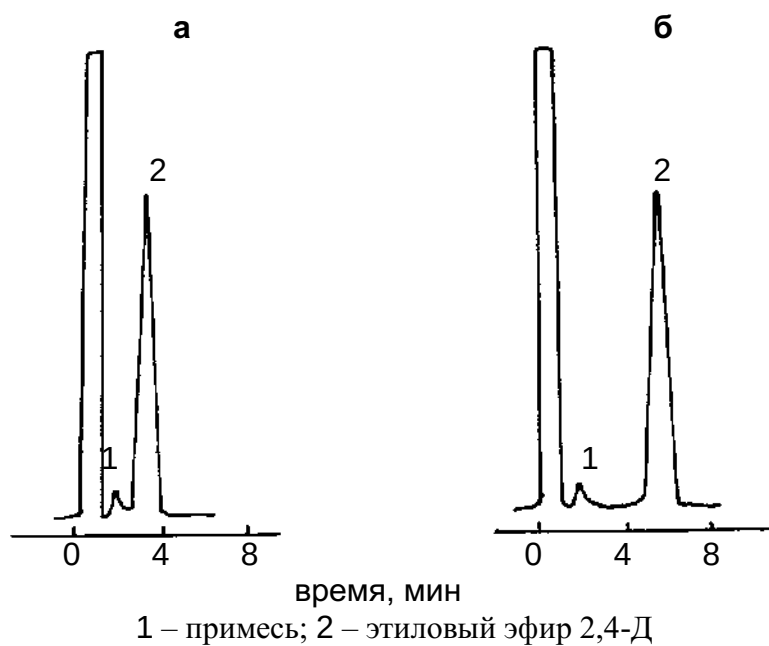


Рис. 16.15. Хроматограммы этилового эфира 2,4-Д при использовании набивных колонок с неподвижными фазами SE-30 (а) и XE-60 (б) и ЭЗД

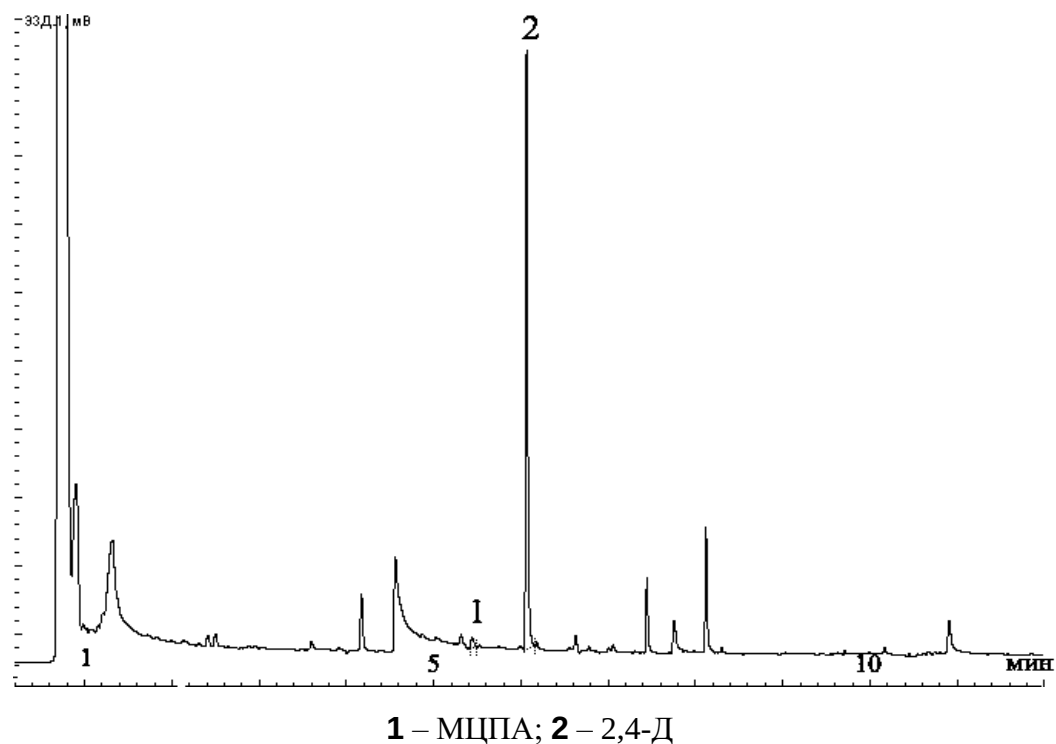


Рис. 16.16. Хроматограмма этиловых эфиров МЦПА (1) и 2,4-Д (2) при использовании капиллярной колонки с неподвижной фазой HP 50+ и ЭЗД

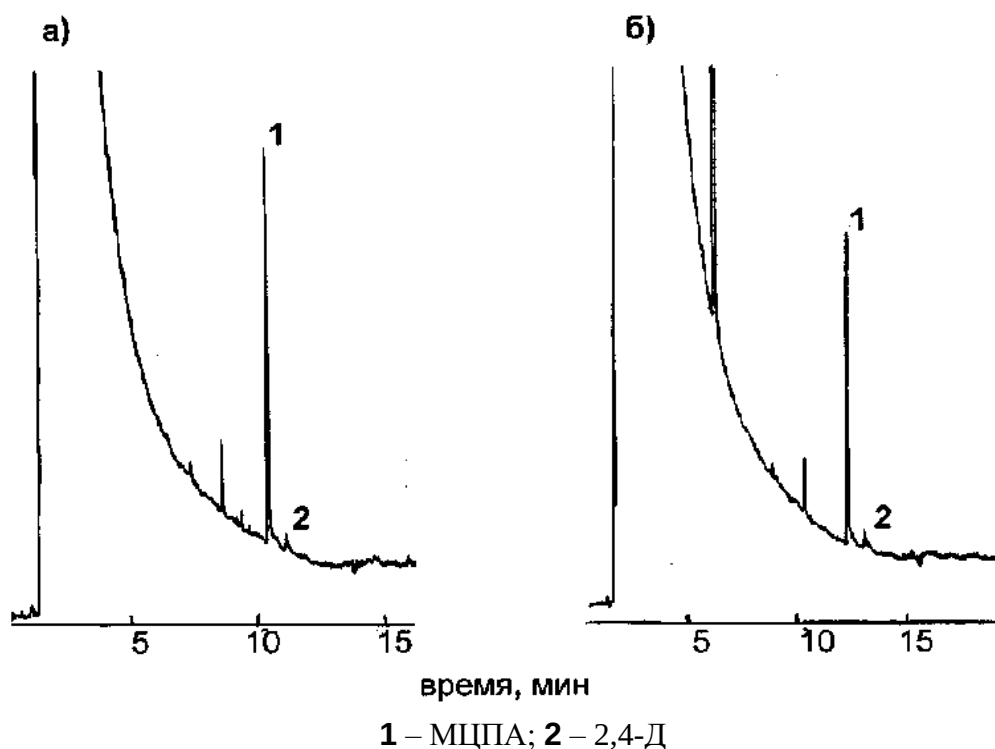


Рис. 16.17. Хроматограммы метиловых эфиров (а) и этиловых эфиров (б) МЦПА и 2,4-Д при использовании капиллярной колонки с неподвижной фазой НР 1701 и ПИД

После градуировочных образцов в испаритель хроматографа вводят гексановые экстракты, полученные при анализе пробы воды. Объемы вводимых в хроматограф аликвот градуировочного образца и пробы должны быть одинаковы. МЦПА и 2,4-Д идентифицируют, сравнивая времена удерживания их эфиров на хроматограмме градуировочного образца с временами удерживания пиков на хроматограммах проб.

Хроматографирование каждого экстракта следует выполнить 2-3 раза. Если расхождение между параллельными измерениями высот (площадей пиков) не превышает 10 % от среднего значения, за результат принимают среднее значение. В противном случае продолжают измерения до получения результатов, отвечающих этому условию.

Если на хроматограмме пробы, полученной с использованием ПИД, при объеме экстракта $1,0 \text{ см}^3$ пик метилового или этилового эфира МЦПА не обнаружен, либо его высота меньше, чем высота пика градуировочного образца №4, экстракт из пробирки количественно переносят в V-виалу вместимостью $1-2 \text{ см}^3$, ополаскивая пробирку примерно $0,2 \text{ см}^3$ гексана, и осторожно упаривают экстракт в виале до объема $0,1$ или $0,3 \text{ см}^3$ в зависимости от того, какому объему соответ-

ствуется наименьшее деление виалы, и повторяют хроматографирование. Упаривание следует вести под слабым током воздуха без нагревания.

Оцифровка V-виал может быть неточной, поэтому для минимизации погрешности их следует предварительно откалибровать. Для этого взвешивают чистую, сухую V-виалу (без пробки) на весах высокого класса точности, приливают пипеткой дистиллированную воду до нужного деления шкалы так, чтобы нижний край мениска совпадал с делением шкалы, и вновь взвешивают. Находят разницу масс пустой V-виалы и V-виалы с дистиллированной водой и принимают ее за объем, соответствующий данному делению. Процедуру повторяют 3-4 раза и за результат принимают среднее арифметическое из измеренных величин.

При выполнении хроматографического анализа следует использовать для идентификации и количественных измерений градуировочные образцы, для которых высоты (площади) пиков на хроматограммах наиболее близки к высотам (площадям) соответствующих пиков на хроматограммах экстрактов проб. Однако, при очень низких концентрациях МЦПА и 2,4-Д в пробе, для более корректной идентификации можно использовать дополнительно градуировочные образцы с более высокой их концентрацией.

Если высота (площадь) пика МЦПА и 2,4-Д на хроматограмме экстракта пробы превышает высоту (площадь) соответствующего пика на хроматограмме градуировочного образца № 8 (с наибольшей концентрацией), следует разбавить экстракт таким образом, чтобы концентрация определяемого компонента в разбавленном экстракте была ниже его концентрации в образце №8, но выше концентрации в образце № 6.

16.8.10.7. Определение коэффициента потерь

В процессе проведения процедуры анализа проб воды (в том числе при упаривании экстрактов в случае измерения низких концентраций МЦПА с ПИД) происходит некоторая потеря МЦПА и 2,4-Д. Во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают концентрацию МЦПА и 2,4-Д, введен коэффициент b , учитывающий эти потери. Величина потерь зависит, главным образом, от применяемого оборудования для концентрирования экстрактов, в меньшей степени – от типа анализируемой природной воды, ее минерализации и т.д.

Для определения коэффициента потерь в две делительные воронки вносят по 500 см³ природной воды определенного типа. В одну из

воронку пипеткой добавляют 1,0 см³ градуировочного раствора с массовой концентрацией МЦПА 10,0 мкг/см³ и 2,0 см³ градуировочного раствора с массовой концентрацией 2,4-Д 0,50 мкг/см³. Содержимое воронки перемешивают. Затем обе пробы анализируют по варианту 1 или варианту 2, применяя то оборудование для концентрирования экстрактов, которое используется в данной лаборатории.

Описанную процедуру повторяют 3-4 раза. Рассчитывают коэффициенты потерь МЦПА и 2,4-Д по формуле

$$b = \frac{C_d}{X' - X}, \quad (16.24)$$

где C_d – массовая концентрация добавки МЦПА и 2,4-Д к пробе воды, мкг/дм³;

X' – массовая концентрация МЦПА и 2,4-Д в пробе воды с добавкой (среднее арифметическое из 3-4 измерений), мкг/дм³;

X – массовая концентрация МЦПА и 2,4-Д в пробе воды без добавки (среднее арифметическое из 3-4 определений), мкг/дм³.

Массовую концентрацию МЦПА и 2,4-Д в пробах воды с добавками и без добавок X' и X , соответственно, находят по формулам (16.25) или (16.26) при $b = 1$.

Определение коэффициентов потерь проводят для каждого типа воды, анализируемой в лаборатории.

Ориентировочные величины b , полученные при метрологической аттестации методики, составляют для МЦПА – 1,20, для 2,4-Д – 1,24 (с метилированием) и 1,27 (с этилированием).

16.8.10.8. Мешающие влияния и их устранение

Мешающее влияние ряда веществ (хлорорганические пестициды, эфиры галогенированных кислот, углеводороды и др.) практически устраняется при предварительной очистке пробы воды гексаном по 16.8.10.2.

Содержащиеся в этиловом спирте посторонние соединения в условиях этерификации по варианту 2 образуют неидентифицированные соединения, обуславливающие размытый хроматографический пик в области выхода пиков этиловых эфиров МЦПА и 2,4-Д при измерениях на ЭЗД. Очистка этилового спирта в значительной степени снижает это мешающее влияние и позволяет осуществлять определение 2,4-Д в виде этилового эфира. Однако, остающиеся в этиловом спирте после его очистки вещества существенно мешают определению МЦПА в виде этилового эфира из-за того, что отклик ЭЗД на этиловый эфир МЦПА невелик. Поэтому определение МЦПА в виде этилового эфира возможно только при использовании ПИД.

16.8.11. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию МЦПА и 2,4-Д в анализируемой пробе воды X , мкг/дм³, рассчитывают по формулам

$$X = \frac{C_{\text{ст}} \cdot S_x \cdot V_1 \cdot b}{S_{\text{ст}} \cdot V_2} \cdot \eta \quad (16.25)$$

или

$$X = \frac{C_{\text{ст}} \cdot h_x \cdot V_1 \cdot b}{h_{\text{ст}} \cdot V_2} \cdot \eta, \quad (16.26)$$

где $C_{\text{ст}}$ – массовая концентрация МЦПА и 2,4-Д в градуировочном образце, мкг/см³;

S_x (h_x) – площадь, см² (высота, см) пика метилового или этилового эфира МЦПА и 2,4-Д на хроматограмме пробы;

V_1 – объём гексанового экстракта эфиров МЦПА и 2,4-Д из анализируемой пробы, см³;

$S_{\text{ст}}$ ($h_{\text{ст}}$) – площадь, см² (высота, см) пика метилового или этилового эфира МЦПА и 2,4-Д на хроматограмме градуировочного образца;

V_2 – объём пробы воды, взятый для анализа, дм³;

b – коэффициент, учитывающий потери МЦПА и 2,4-Д в процессе анализа;

η – степень разбавления экстракта (если разбавление не проводилось, $\eta = 1$).

16.8.12. Оформление результатов измерений

16.8.12.1. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (16.27)$$

где Δ – характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации МЦПА или 2,4-Д (см. таблицы 16.19, 16.20).

16.8.12.2. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

16.8.13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

16.8.13.1. Общие положения

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

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

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

16.8.13.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

16.8.13.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

16.8.13.2.1. Для проведения оперативного контроля погрешности в две делительные воронки помещают по 500 см³ природной или очищенной сточной воды. В одну из воронок вносят добавку МЦПА и 2,4-Д, используя градуировочные растворы (16.8.9.5). Добавка не должна превышать концентрацию МЦПА и 2,4-Д в исходной пробе более чем в два раза. Если в исходной пробе МЦПА и 2,4-Д отсутствуют, используют добавку, равную удвоенной минимально определяемой концентрации по используемому в лаборатории варианту определения.

16.8.13.2.2. См. 2.5.2.5, часть 1.

16.8.14. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

16.9. РД 52.24.459. Массовая концентрация эптама, молината, триаллата, тиобенкарба в водах. Методика измерений газохроматографическим методом

16.9.1. Область применения

16.9.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации тиокарбаматов – эптама, молината, триаллата в диапазоне от 4,0 до 100 мкг/дм³, тиобенкарба в диапазоне от 6,0 до 150 мкг/дм³ в пробах

природных и очищенных сточных вод газохроматографическим методом.

16.9.1.2. Допускается выполнение измерений массовых концентраций эптама, молината, триаллата и тиобенкарба в пробах воды, превышающих верхний предел указанных выше диапазонов, при разбавлении гексанового экстракта в соответствии с 16.9.9.4.

16.9.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

16.9.2. Требования к показателям точности измерений

16.9.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 16.22.

Таблица 16.22

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Тиокарбамаат	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
Эптам	От 4,0 до 100 включ.	$0,2+0,057 \cdot X$	$0,2+0,086 \cdot X$	$0,1+0,069 \cdot X$	$0,4+0,18 \cdot X$
Молинат	От 4,0 до 100 включ.	$0,061 \cdot X$	$0,091 \cdot X$	$0,073 \cdot X$	$0,19 \cdot X$
Триаллат	От 4,0 до 100 включ.	$0,2+0,042 \cdot X$	$0,2+0,063 \cdot X$	$0,2+0,050 \cdot X$	$0,5+0,13 \cdot X$
Тиобенкарб	От 6,0 до 150 включ.	$0,6+0,035 \cdot X$	$0,8+0,052 \cdot X$	$0,7+0,042 \cdot X$	$1,7+0,11 \cdot X$

При выполнении измерений массовой концентрации эптама, молината, триаллата свыше 100 мкг/дм³ и тиобенкарба свыше 150 мкг/дм³ при разбавлении гексанового экстракта погрешности измерений не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 16.22 зависимостям.

Предел обнаружения эптама, молината, триаллата составляет 1 мкг/дм^3 , тиобенкарба – 2 мкг/дм^3 .

16.9.2.2. См. 15.3.2.2.

16.9.3. Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

16.9.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

16.9.3.1.1. Хроматограф газовый Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2, Цвет -550, Цвет-800 или другой с термоионным или термоаэрозольным детектором.

16.9.3.1.2. Весы высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более 0,0002 г.

16.9.3.1.3. Термометр любого типа по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения от 0°C до 100°C и ценой деления 1°C .

16.9.3.1.4. Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 – 2 шт.

16.9.3.1.5. Стандартные образцы чистых веществ (далее – СО) эптама, молината, триаллата, тиобенкарба, импортные, с содержанием основного вещества не менее 97 %.

16.9.3.1.6. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см^3 – 4 шт.; 100 см^3 – 4 шт.

16.9.3.1.7. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или пробирки градуированные исполнения 2 с ценой деления $0,1 \text{ см}^3$ с притертыми пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см^3 – 5 шт.

16.9.3.1.8. Пробирки градуированные исполнения 2 с притертыми пробками с ценой деления $0,1 \text{ см}^3$ по ГОСТ 1770-74 вместимостью 5 см^3 – 10 шт.

16.9.3.1.9. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см^3 – 10 шт.; 2 см^3 – 6 шт.; 5 см^3 – 3 шт.

16.9.3.1.10. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см^3 – 1 шт.; 25 см^3 – 1 шт.; 100 см^3 – 1 шт.; 500 см^3 – 1 шт.

16.9.3.1.11. Колбы Кн исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 с притертыми пробками вместимостью: 50 см^3 – 10 шт.; 100 см^3 – 2 шт.

16.9.3.1.12. Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 см^3 – 4 шт.

16.9.3.1.13. Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 10 шт.

16.9.3.1.14. Стаканы, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 10 шт.; 600 см³ или 1000 см³ – 4 шт.

16.9.3.1.15. Колонка хроматографическая стеклянная длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм.

16.9.3.1.16. Устройство для концентрирования экстрактов: аппарат Кудерны-Даниша (см. рисунок 16.1 а) – 4 шт., или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 см³ (см. рисунок 16.1 б) – 4 шт., или испаритель ротационный ИР-1М по ТУ 25-11-917 – 1 шт.

16.9.3.1.17. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-19/9 или СВ-14/8 – 4 шт.; СН-85/15 – 1 шт.

16.9.3.1.18. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 250 мм по ГОСТ 25336-82.

16.9.3.1.19. Склянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82.

16.9.3.1.20. Чашки выпарительные № 4 или № 5 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

16.9.3.1.21. Пипетки Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 10 шт.

16.9.3.1.22. Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 4-5 мм – 10 шт.

16.9.3.1.23. Стекла часовые или фольга алюминиевая.

16.9.3.1.24. Ложка фарфоровая по ГОСТ 9147-80 № 1.

16.9.3.1.25. Посуда стеклянная для отбора проб и хранения растворов и реактивов вместимостью 25, 100, 250, 500, 1000 см³.

16.9.3.1.26. Воздушный компрессор или воздух газообразный по ГОСТ 9-010.

16.9.3.1.27. Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

16.9.3.1.28. Микрокомпрессор аквариумный любого типа.

16.9.3.1.29. Насос вакуумный любого типа.

16.9.3.1.30. Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа.

16.9.3.1.31. Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур до 200 °С.

16.9.3.1.32. Баня водяная любого типа.

16.9.3.1.33. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

16.9.3.1.34. Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 16.9.3.1.

16.9.3.2. Реактивы и материалы

16.9.3.2.1. Хроматон N-AW-HMDS (или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы SE-30 или с 3 % неподвижной фазы OV-17.

16.9.3.2.2. н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х. ч.

16.9.3.2.3. Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

16.9.3.2.4. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

16.9.3.2.5. Натрий серноокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

16.9.3.2.6. Универсальная индикаторная бумага рН 1-12 по ТУ 6-09-1181-76.

16.9.3.2.7. Азот нулевой, марка «А», по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный, ос.ч. (1 сорт) по ГОСТ 9293-74.

16.9.3.2.8. Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

16.9.3.2.9. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

16.9.3.2.10. Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

16.9.3.2.11. Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

16.9.3.2.12. Трубки из силиконовой резины с внутренним диаметром 5-6 мм.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 16.9.3.2.

16.9.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации тиокарбаматов газохроматографическим методом основано на их извлечении из воды экстракцией гексаном, концентрировании экстракта и количественном определении с использованием азотселективного (термоионного или термоаэрозольного) детектора.

Идентификацию определяемых тиокарбаматов осуществляют по временам удерживания. Количественный расчёт содержания определяемых веществ в пробе воды проводят по соотношению высот или площадей их пиков на хроматограммах градуировочных растворов и экстрактов проб воды.

16.9.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

16.9.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации эп-тама, молината, триаллата, тиобенкарба в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

16.9.5.2. См. 16.3.5.2.

16.9.5.3. См. 15.3.5.3.

16.9.5.4. Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. Оператор, выполняющий определение, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с гербицидами-тиокарбаматами.

16.9.5.5. См. 15.3.5.5.

16.9.5.6. Градуировочные растворы и сливы органических растворителей, содержащих определяемые вещества, собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам.

16.9.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 3 лет, владеющих техникой газохроматографического анализа и освоивших методику.

16.9.7. Требования к условиям измерений

См. 15.3.7.

16.9.8. Подготовка к выполнению измерений, в том числе отбор проб

16.9.8.1. Отбор и хранение проб

Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Из пробоотборного устройства пробу переносят в стеклянные бутылки вместимостью 0,5-1 дм³ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой корковыми или полиэтиленовыми пробками. Применение

полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается. Пробы не фильтруют и не консервируют.

Пробы воды, предназначенные для определения в них тиокарбаматов, следует анализировать как можно быстрее после отбора. Допускается хранить пробы при температуре от 5 °С до 7 °С не более 3 сут. Перед проведением анализа пробы в этом случае подогревают до комнатной температуры.

Гексановые экстракты, осушенные безводным сульфатом натрия, в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре от 5 °С до 7 °С не более 1 мес.

16.9.8.2. Приготовление растворов и реактивов

16.9.8.2.1. Сульфат натрия безводный

Перед использованием сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в эксикаторе.

16.9.8.2.2. Соляная кислота, водный раствор 1:1

Для приготовления раствора смешивают одинаковые объемы концентрированной соляной кислоты и дистиллированной воды.

16.9.8.3. Приготовление фильтра для очистки воздуха

См. 16.3.9.5.

16.9.8.4. Подготовка набивной колонки

Стеклянную хроматографическую колонку внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м промывают последовательно ацетоном и гексаном, сушат при температуре от 110 °С до 120 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой SE-30 или OV-17.

Для заполнения хроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном и гексаном стекловолокна и присоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым концом при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азо-

та через колонку от 35 до 45 см³ /мин, выдерживают колонку при температуре от 60 °С до 70 °С в течение 20-30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью от 2 до 3 град/мин до 250 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8-10 ч.

16.9.8.5. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования колонки её подсоединяют также и к детектору, устанавливают расход газ-носителя (азота) через колонку от 35 до 45 см³/мин и проверяют герметичность соединений.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. После выхода прибора на рабочий режим вводят несколько раз по 5 мм³ градуировочного образца тиокарбаматов № 3 или №4 (16.9.8.7) и проверяют эффективность разделения последних.

Условия хроматографирования следует устанавливать свои для каждого конкретного хроматографа, исходя из приведённых ниже рекомендаций.

Хроматографирование смеси эптама, молината, триаллата и тиобенкарба осуществляют при программировании температуры колонки:

- температура испарителя.....от 190 °С до 220 °С;
- начальная температура колонки.....от 140 °С до 150 °С;
- продолжительность начальной изотермы.....1 мин;
- скорость подъёма температуры.....от 20 до 25 град/мин;
- конечная температура колонки.....от 230 °С до 250 °С;
- продолжительность конечной изотермы – до выхода всех веществ.

Хроматографирование смесей эптама и молината или триаллата и тиобенкарба можно осуществлять в изотермическом режиме.

В случае смеси эптама и молината:

- температура испарителя.....от 180 °С до 200 °С;
- температура колонки.....от 160 °С до 170 °С.

В случае смеси триаллата и тиобенкарба:

- температура испарителя.....от 230 °С до 240 °С;
- температура колонки.....от 215 °С до 225 °С.

Прочие условия хроматографирования одинаковы для всех случаев:

- температура детектора, солевого источника (генератора аэрозоля), расход азота на поддув детектора, соотношение расходов водорода и воздуха – в соответствии с руководством по эксплуатации используемого хроматографа и детектора;
- расход азота через колонку от 30 до 50 см³/мин;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца) от 240 до 600 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от измеряемых концентраций.

16.9.8.6. Приготовление градуировочных растворов эптама, молината, триаллата, тиобенкарба

16.9.8.6.1. Градуировочные растворы эптама, молината, триаллата, тиобенкарба готовят из СО соответствующих веществ. Для приготовления градуировочных растворов № 1 на весах высокого класса точности взвешивают по $0,0250 \pm 0,0005$ г каждого из тиокарбаматов. Навески количественно переносят в мерные колбы с притертой пробкой вместимостью 100 см³, растворяют примерно в 50 см³ ацетона и доводят объём раствора до метки на колбе ацетоном спустя 3 ч после растворения навески. Полученным растворам приписывают концентрацию каждого тиокарбамата 250 мкг/см³.

Растворы хранят в герметично закрытых склянках в холодильнике не более 6 мес.

16.9.8.6.2. Для приготовления градуировочных растворов № 2 отбирают пипетками вместимостью 2 см³ по 2,0 см³ каждого из градуировочных растворов тиокарбаматов № 1, помещают их в мерные колбы вместимостью 25 см³, доводят объём раствора в каждой колбе до метки ацетоном и перемешивают. Полученным растворам приписывают концентрацию каждого тиокарбамата 20,0 мкг/см³.

Растворы хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

16.9.8.6.3. Границы погрешности приготовления градуировочных растворов тиокарбаматов не превышают ± 4 %.

16.9.8.7. Приготовление градуировочных образцов

Градуировочные образцы тиокарбаматов готовят в мерных колбах с притертыми пробками вместимостью 10 см³, отмеривая градуированными пипетками вместимостью 1, 2 и 5 см³ указанные в таблице 16.23 объёмы градуировочных растворов соответствующих концентраций и помещая их в одну и ту же колбу. Объём смеси доводят до

метки ацетоном. Приписываемое каждому тиокарбамату значение массовой концентрации в смеси приведено в таблице 16.23. Градуировочные образцы хранят в холодильнике в плотно закрытых склянках не более 1 мес.

Если нет необходимости определять все четыре тиокарбамата, допускается вводить в градуировочный образец только те тиокарбаматы, которые подлежат определению.

Примечание — при отсутствии мерных колб вместимостью 10 см³ допускается использовать для приготовления градуировочных образцов градуированные пробирки вместимостью 10 см³.

Таблица 16.23

Схема приготовления градуировочных образцов

Номер градуировочного образца	Состав градуировочного образца	Концентрация градуировочного раствора тиокарбамата, используемого для приготовления градуировочного образца, мкг/см ³	Объем, см ³ , градуировочного раствора тиокарбамата, вносимый в мерную колбу вместимостью 10 см ³	Массовая концентрация тиокарбамата в градуировочном образце, мкг/см ³
1	Эптам	20,0	1,0	2,0
	Молинат	20,0	1,0	2,0
	Триаллат	20,0	1,0	2,0
	Тиобенкарб	20,0	1,5	3,0
2	Эптам	20,0	2,0	4,0
	Молинат	20,0	2,0	4,0
	Триаллат	20,0	2,0	4,0
	Тиобенкарб	20,0	3,0	6,0
3	Эптам	250	0,4	10
	Молинат	250	0,4	10
	Триаллат	250	0,4	10
	Тиобенкарб	250	0,6	15
4	Эптам	250	0,8	20
	Молинат	250	0,8	20
	Триаллат	250	0,8	20
	Тиобенкарб	250	1,2	30
5	Эптам	250	2,0	50
	Молинат	250	2,0	50
	Триаллат	250	2,0	50
	Тиобенкарб	250	3,0	75

16.9.9. Порядок выполнения измерений

16.9.9.1. Выполнение холостого опыта

Холостой опыт проводят перед анализом проб воды с целью про-

верки чистоты применяемых реактивов и материалов. Для выполнения холостого опыта берут 500 см³ дистиллированной воды и анализируют её согласно 16.9.9.2-16.9.9.4.

Если на хроматограммах холостого опыта имеются пики, по временам удерживания совпадающие с пиками определяемых тиокарбаматов, необходимо установить, какой из реактивов загрязнён, и провести его очистку или заменить этим же реактивом, но из другой партии.

16.9.9.2. Извлечение тиокарбаматов из воды

Цилиндром отмеривают aliquоту пробы нефilterованной природной воды объёмом 500 см³, помещают её в делительную воронку и подкисляют раствором соляной кислоты 1:1 до pH 3-4 по универсальной индикаторной бумаге. Затем в делительную воронку мерным цилиндром вместимостью 10 см³ или 25 см³ вносят 10 см³ гексана. Закрывают делительную воронку пробкой и экстрагируют пробу, встряхивая в течение 5 мин.

После экстракции содержимому делительной воронки дают расслоиться от 15 до 30 мин. Затем водную фазу переносят в стакан, а гексановый экстракт – в стакан вместимостью 50 см³. Стакан накрывают часовым стеклом или промытой ацетоном алюминиевой фольгой. Пробу воды возвращают в делительную воронку и ещё раз экстрагируют 10 см³ гексана в течение 5 мин. После расслоения водный слой отбрасывают, а гексановый экстракт объединяют с первым экстрактом в стакане.

К объединённому гексановому экстракту при непрерывном помешивании стеклянной палочкой добавляют безводный сульфат натрия в количестве от 2 до 5 г (в зависимости от степени эмульгированности экстракта) и затем фильтруют экстракт через слой безводного сульфата натрия (примерно, 2-3 г), помещенного в воронку на подложку из обезжиренной ваты и предварительно смоченного гексаном до появления первой капли. Для обезжиривания ваты её промывают гексаном, а затем высушивают и хранят в плотно закрытом боксе.

Делительную воронку ополаскивают изнутри 10 см³ гексана, переносят эту порцию гексана из делительной воронки в стакан, в котором был объединённый экстракт, обмывают ею стенки стакана и находящийся в нем сульфат натрия и также фильтруют через слой сульфата натрия в воронке. Стакан и находящийся в нем сульфат натрия ещё раз ополаскивают 10 см³ гексана, который также фильтруют через ту же воронку с сульфатом натрия.

Весь фильтрат (экстракты и промывные порции гексана) собирают в аппарат Кудерны-Даниша или другое устройство для концентрирования экстрактов. Если экстракт необходимо оставить на хранение, то фильтрат собирают в колбу с притёртой пробкой вместимостью 50 см³.

16.9.9.3. Концентрирование экстракта

К аппарату Кудерны-Даниша, содержащему полученный по 16.9.9.2 гексановый экстракт, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре от 90 °С до 95 °С так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости – защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном). Экстракт упаривают в этих условиях до объёма, примерно, 0,5 см³. Удаление растворителя длится от 10 до 20 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе.

Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают изнутри 3 см³ гексана и отсоединяют нижнюю пробирку с концентратом. Концентрат количественно переносят в градуированную пробирку вместимостью 5 см³, ополаскивая пробирку устройства для концентрирования 1 см³ гексана, и затем упаривают экстракт до объёма 1,0 см³ под струёй азота или очищенного воздуха, слегка подогревая пробирку. Аликвоту концентрата объёмом 5 мм³ вводят в хроматограф для определения тиокарбаматов.

Если фильтрат гексанового экстракта собирали в колбу с притёртой пробкой, то после перенесения содержимого колбы в аппарат Кудерны-Даниша колбу ополаскивают дважды гексаном объёмами по 3 см³, промывные порции гексана также помещают в аппарат Кудерны-Даниша и после этого осуществляют концентрирование.

Вместо аппарата Кудерны-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом под струёй азота или очищенного воздуха при температуре водяной бани около 60 °С или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 35 °С).

16.9.9.4. Хроматографирование экстракта

Хроматографирование концентрата экстракта, полученного по 16.9.9.3, осуществляют на хроматографе, подготовленном в соответствии с 16.9.8.5 и снабжённом колонкой с неподвижной фазой OV-17

или SE-30.

В испаритель хроматографа вводят от 4 до 5 мм³ градуировочного образца № 3 или № 4 (16.9.8.7) и записывают хроматограмму. Устанавливают времена удерживания тиокарбаматов по результатам трёх хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом измерений после выхода хроматографа на рабочий режим.

Затем в испаритель хроматографа 2-3 раза вводят аликвоту (5 мм³) концентрата экстракта пробы. Определяемые тиокарбаматы идентифицируют, сравнивая их времена удерживания на хроматограмме градуировочного образца с временами удерживания на хроматограммах проб.

Для выполнения количественных расчетов следует выбирать такие градуировочные образцы, в которых массовые концентрации тиокарбаматов наиболее близки к их концентрациям в гексановых экстрактах проб. Объёмы вводимых в хроматограф аликвот градуировочного образца и пробы должны быть одинаковы.

Если концентрация одного или нескольких тиокарбаматов в экстракте пробы превышает их концентрацию в градуировочном образце № 5, следует повторить хроматографирование, разбавив экстракт гексаном таким образом, чтобы концентрация тиокарбаматов в нем находилась в пределах концентраций в градуировочных образцах № 3 и № 5.

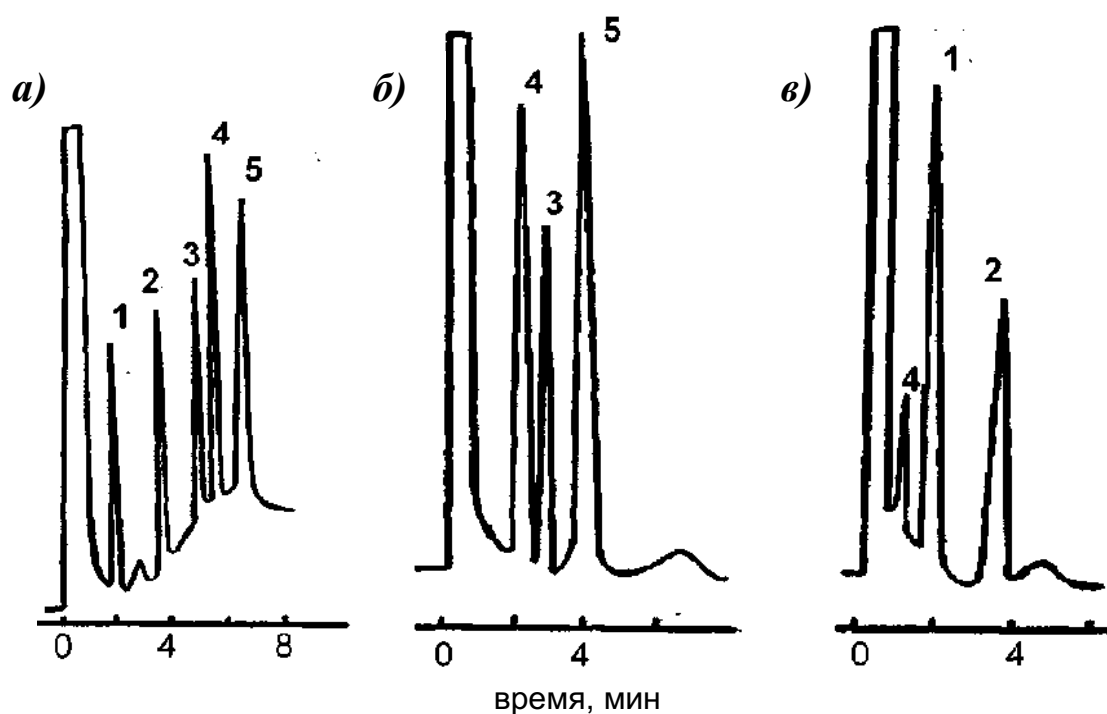
На рисунке 16.18 представлены хроматограммы экстракта природной воды с добавкой тиокарбаматов при различных условиях хроматографирования.

16.9.9.5. Определение коэффициентов учета потерь тиокарбаматов

В процессе анализа проб воды происходит некоторая потеря определяемых тиокарбаматов. Поэтому, во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают массовую концентрацию того или иного тиокарбамата, введен коэффициент b , учитывающий эти потери. Величина потерь тиокарбаматов, главным образом, зависит от природы определяемых веществ, а также от вида устройств, применяемых для концентрирования экстрактов, меньшее влияние оказывает тип анализируемой воды.

Для определения коэффициентов b в две делительные воронки вносят по 500 см³ природной воды определенного типа. В одну из проб пипеткой вносят 1,0 см³ раствора градуировочного образца тио-

карбаматов № 2 или № 3 (16.9.8.7) и содержимое делительной воронки перемешивают встряхиванием. Затем обе пробы анализируют согласно 16.9.9.2-16.9.9.4, применяя то устройство для концентрирования экстрактов, а также вариант хроматографирования, которые обычно применяются в данной лаборатории.



а – в режиме программирования температуры колонки; *б* и *в* – в изотермическом режиме при температуре колонки 220 °С и 165 °С, соответственно;
1 – эптам; 2 – молинат; 3 – триаллат; 4 – созэкстрагировавшиеся вещества;
5 – тиобенкарб

Рис. 16.18. Хроматограммы экстракта природной воды с добавкой тиокарбаматов

Пробы воды, как с добавками, так и без добавок, анализируют в 3-х повторностях. Рассчитывают коэффициенты b по формуле

$$b = \frac{C_d}{X' - X}, \quad (16.28)$$

где C_d – массовая концентрация добавки тиокарбамата к пробе воды, мкг/дм³;

X' – массовая концентрация тиокарбамата в пробе воды с добавкой (среднее арифметическое из 3 измерений), мкг/дм³;

X – массовая концентрация тиокарбамата в пробе воды без добавки (среднее арифметическое из 3 измерений), мкг/дм³.

Массовую концентрацию тиокарбамата в пробах воды с добавками и без добавок X' и X , соответственно, находят по формулам (16.29) и (16.30) при $b = 1$.

Определение коэффициентов учета потерь тиокарбаматов проводят для каждого типа воды, анализируемой в лаборатории.

Ориентировочные величины коэффициента b , полученные при метрологической аттестации методики, составляют для: эптама – 1,21, молината – 1,21, триаллата – 1,14, тиобенкарба – 1,09.

16.9.9.6. Устранение мешающих влияний

Определению тиобенкарба могут мешать паратион-метил и карбофос. Однако сроки применения гербицидов-тиокарбаматов и фосфорорганических инсектицидов, в том числе паратион-метила и карбофоса, существенно разнятся по времени. При этом упомянутые фосфорорганические инсектициды нестойки в окружающей среде. Это значительно уменьшает вероятность присутствия в одной пробе воды тиобенкарба, паратион-метила, карбофоса. В том случае, когда присутствие паратион-метила и карбофоса не исключено, следует проводить дополнительную идентификацию тиокарбаматов, используя набивную колонку с другой неподвижной фазой.

16.9.10. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию тиокарбаматов в пробе анализируемой воды X , мкг/дм^3 , осуществляют по формуле

$$X = \frac{C_{\text{гр}} \cdot h_x \cdot b \cdot V \cdot 1000 \cdot \eta}{h_{\text{гр}} \cdot V_1} \quad (16.29)$$

или

$$X = \frac{C_{\text{гр}} \cdot S_x \cdot b \cdot V \cdot 1000 \cdot \eta}{S_{\text{гр}} \cdot V_1}, \quad (16.30)$$

где $C_{\text{гр}}$ – массовая концентрация тиокарбамата в градуировочном образце, мкг/см^3 ;

h_x – высота пика тиокарбамата на хроматограмме пробы, мм;

S_x – площадь пика тиокарбамата на хроматограмме пробы, мм^2 ;

b – коэффициент, учитывающий потери тиокарбамата в процессе анализа;

V – объем концентрата пробы, см^3 ;

η – степень разбавления концентрата пробы (если разбавление не проводилось, $\eta = 1$);

$h_{гр}$ – высота пика тиокарбамата на хроматограмме градуировочного образца, мм;

$S_{гр}$ – площадь пика тиокарбамата на хроматограмме градуировочного образца, мм²;

V_1 – объём пробы воды, взятый для анализа, см³.

16.9.11. Оформление результатов измерений

16.9.11.1. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{),} \quad (16.31)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации тиокарбамата, мкг/дм³ (таблица 16.22).

16.9.11.2. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

16.9.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

16.9.12.1. Общие положения

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

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

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

16.9.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

16.9.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

16.9.12.2.1. Для выполнения контроля измеряют концентрацию определяемого тиокарбамата в рабочей пробе без добавки и в пробе с известной добавкой. Добавка к пробе должна составлять не более 100 % от концентрации тиокарбамата в пробе. При отсутствии тиокарбамата в пробе добавка должна быть равна удвоенной минимально

определяемой концентрации. Пробу с добавкой анализируют одновременно с рабочими пробами.

16.9.12.2.2. См. 2.5.2.5, часть 1.

16.9.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

16.10. РД 52.24.472. Массовая концентрация хлоридазона в водах. Методика измерений газохроматографическим методом

16.10.1. Область применения

16.10.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации хлоридазона в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 10 до 300 мкг/дм³ газохроматографическим методом.

16.10.1.2. Допускается выполнение измерений в пробах с массовой концентрацией хлоридазона, превышающей верхний предел указанного в 16.10.1.1 диапазона, при разбавлении экстракта в соответствии с 16.10.9.5.

16.10.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

16.10.2. Требования к показателям точности измерений

16.10.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 16.24.

При выполнении измерений массовой концентрации хлоридазона свыше 300 мкг/дм³ при соответствующем разбавлении экстракта погрешность измерения не превышает значений, рассчитанных по приведенной в таблице 16.24 зависимости. Предел обнаружения хлоридазона составляет 3 мкг/дм³.

16.10.2.2. См. 15.3.2.2.

Таблица 16.24

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации хлорида зона X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм^3
От 10 до 300 включ.	$0,06 \cdot X$	$0,09 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,19 \cdot X$

16.10.3. Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

16.10.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

16.10.3.1.1. Хроматограф газовый Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2, Цвет-550, Цвет-800 или другой с термоионным или термоаэрозольным детектором.

16.10.3.1.2. Весы высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более 0,0002 г.

16.10.3.1.3. Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 1500 г, дискретность отсчета 0,01 г.

16.10.3.1.4. Термометр любого типа по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С и ценой деления 1 °С.

16.10.3.1.5. Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 – 2 шт.

16.10.3.1.6. Государственный стандартный образец состава пестицида хлорида зона ГСО 7666-99 (далее – ГСО), массовая доля основного вещества не менее 99 %.

16.10.3.1.7. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см^3 – 1 шт.; 50 см^3 – 1 шт.

16.10.3.1.8. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или пробирки градуированные исполнения 2 с ценой деления 0,1 см^3 по ГОСТ 1770-74 с притертыми стеклянными пробками вместимостью 10 см^3 – 5 шт.

16.10.3.1.9. Пробирки градуированные исполнения 2 с ценой де-

ления 0,1 см³ по ГОСТ 1770-74 с притертыми стеклянными пробками вместимостью 5 см³ – 5 шт.

16.10.3.1.10. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 3 шт.; 2 см³ – 3 шт.

16.10.3.1.11. Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

16.10.3.1.12. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 2 шт.

16.10.3.1.13. Колбы Кн исполнения 1, ТС по ГОСТ 25336-82 с притертыми стеклянными пробками вместимостью 100 см³ – 10 шт.

16.10.3.1.14. Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 см³ – 4 шт.

16.10.3.1.15. Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 1 шт.; 56 мм – 4 шт.

16.10.3.1.16. Стаканы, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 2 шт.; 1000 см³ – 6 шт.

16.10.3.1.17. Колонка газохроматографическая стеклянная длиной 1 м с внутренним диаметром 3 мм.

16.10.3.1.18. Устройство для концентрирования экстрактов: аппарат Кудерны-Даниша (см. рисунок 16.1 а) – 4 шт., или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 см³ (см. рисунок 16.1 б) – 4 шт., или испаритель ротационный ИР-1М по ТУ 25-11-917 – 1 шт.

16.10.3.1.19. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 250 мм по ГОСТ 25336-82.

16.10.3.1.20. Склянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82.

16.10.3.1.21. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-14/8 – 1 шт.; СН-85/15 – 1 шт.

16.10.3.1.22. Чашки выпарительные № 4 или № 5 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

16.10.3.1.23. Пипетки Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 2 шт.

16.10.3.1.24. Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 5-6 мм – 4 шт.

16.10.3.1.25. Ложка фарфоровая по ГОСТ 9147-80 № 1.

16.10.3.1.26. Посуда стеклянная для отбора проб и хранения растворов и реактивов вместимостью 25, 50, 500, 1000 см³.

16.10.3.1.27. Воздушный компрессор или воздух газообразный по ГОСТ 9-010-80.

16.10.3.1.28. Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

16.10.3.1.29. Центрифуга с ротором-крестовиной и скоростью вращения 3000-4000 об/мин типа ЦЛС-3 с комплектом пробирок центрифужных стеклянных вместимостью 50 см³.

16.10.3.1.30. Микрокомпрессор аквариумный любого типа.

16.10.3.1.31. Насос вакуумный любого типа.

16.10.3.1.32. Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа.

16.10.3.1.33. Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур до 200 °С.

16.10.3.1.34. Баня водяная любого типа.

16.10.3.1.35. Электроплитки по ГОСТ 14919-83.

16.10.3.1.36. Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 16.10.3.1.

16.10.3.2. Реактивы и материалы

16.10.3.2.1. Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125 – 0,16 мм или 0,16 – 0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы SE-52, SE-54 или ДС-510.

16.10.3.2.2. н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х. ч.

16.10.3.2.3. Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

16.10.3.2.4. Хлороформ (трихлорметан) по ТУ 2631-066-44493179-01, х.ч.

16.10.3.2.5. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

16.10.3.2.6. Натрий серноокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

16.10.3.2.7. Универсальная индикаторная бумага рН 1-12 по ТУ 6-09-1181-76.

16.10.3.2.8. Азот нулевой, марка «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный, ос. ч. (1 сорт) по ГОСТ 9293-74.

16.10.3.2.9. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

16.10.3.2.10. Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

16.10.3.2.11. Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

16.10.3.2.12. Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

16.10.3.2.13. Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5-6 мм.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 16.10.3.2.

16.10.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации хлоридазона газохроматографическим методом основано на его извлечении из предварительно очищенной гексаном пробы воды экстракцией хлороформом и количественном определении с использованием азотселективного (термоионного или термоаэрозольного) детектора.

Идентификацию хлоридазона осуществляют по временам удерживания, расчёт концентрации проводят по соотношению высот или площадей хроматографических пиков на хроматограммах градуировочных образцов и экстрактов пробы воды.

16.10.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

16.10.5.2. См. 16.3.5.2.

16.10.5.3. См. 15.3.5.3.

16.10.5.4. Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. Оператор, выполняющий измерения, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с пестицидом хлоридазоном.

16.10.5.5. См. 15.3.5.5.

16.10.5.6. Градуировочные растворы и сливы органических растворителей собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам.

16.10.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 3 лет, владеющие техникой газохроматографического анализа и освоившие методику.

16.10.7. Требования к условиям измерений

См. 15.3.7.

16.10.8. Подготовка к выполнению измерений, в том числе отбор проб

16.10.8.1. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации хлоридазона производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Из батометра пробу без фильтрации переносят в стеклянные бутылки вместимостью 0,5-1,0 дм³ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой или алюминиевой фольгой корковыми или полиэтиленовыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается.

Пробы воды, предназначенные для определения в них хлоридазона, допускается хранить не более 5 сут при температуре от 5 °С до 7 °С. Перед проведением анализа пробы в этом случае подогревают до комнатной температуры.

Осушенные безводным сульфатом натрия хлороформные экстракты в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре от 5 °С до 7 °С не более 5 сут.

16.10.8.2. Приготовление растворов и реактивов

16.10.8.2.1. Сульфат натрия безводный

Перед использованием сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в колбе с притертой пробкой в эксикаторе.

16.10.8.2.2. Соляная кислота, водный раствор 1:1

Для приготовления раствора смешивают равные объемы концентрированной соляной кислоты и дистиллированной воды.

16.10.8.3. Приготовление фильтра для очистки воздуха

См. 16.3.9.5.

16.10.8.4. Подготовка набивной колонки

Стеклянную хроматографическую колонку внутренним диаметром 3 мм и длиной 1 м промывают последовательно ацетоном и гек-

саном, сушат при температуре от 110 °С до 120 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой SE-52, SE-54 или ДС-510 (16.10.3.2.1).

Для заполнения хроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого гексаном и хлороформом стекловолокна и присоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым концом при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку от 35 до 45 см³/мин, выдерживают колонку при температуре от 60 °С до 70 °С в течение 30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью от 2 до 3 град/мин до 260 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8 ч.

16.10.8.5. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования колонки её подсоединяют также и к детектору, устанавливают расход газаносителя (азота) через колонку от 35 до 45 см³/мин и проверяют герметичность соединений.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. После выхода прибора на рабочий режим вводят несколько раз по 5 мм³ градуировочного образца хлоридазона №3 или №4 (16.10.8.7) и проверяют эффективность работы колонки.

Примечание – вместо набивной колонки может быть использована капиллярная кварцевая колонка длиной 25 м диаметром 0,32 мм с аналогичной неподвижной фазой толщиной 0,25-0,50 мкм. Кондиционирование капиллярной колонки осуществляется в соответствии с ее паспортом.

Условия хроматографирования следует устанавливать свои для каждого конкретного хроматографа и колонки, исходя из приведённых ниже рекомендаций:

- температура испарителя.....от 240 °С до 250 °С;
- температура колонки.....от 230 °С до 250 °С;

– температура детектора, солевого источника (генератора аэрозоля), расход азота на поддув детектора, соотношение расходов водорода и воздуха – в соответствии с руководством по эксплуатации используемого хроматографа и детектора;

– расход азота через колонку.....от 35 до 45 см³/мин;

– рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от определяемых концентраций;

– скорость диаграммной ленты (при использовании самописца).....240 мм/ч.

16.10.8.6. Приготовление градуировочных растворов хлоридазона

16.10.8.6.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО, содержащего чистый реактив с массовой долей хлоридазона не менее 99 %. Для приготовления градуировочного раствора № 1 на лабораторных весах высокого класса точности взвешивают $0,0250 \pm 0,0005$ г хлоридазона. Навеску количественно переносят в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 25 см³, растворяют примерно в 20 см³ ацетона. Спустя 2 ч после растворения навески доводят объём раствора до метки на колбе ацетоном и перемешивают. Полученному раствору приписывают концентрацию хлоридазона 1000 мкг/см³. Раствор хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более 6 мес.

16.10.8.6.2. Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 5,0 см³ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят объём раствора в мерной колбе до метки ацетоном и перемешивают. Полученному раствору приписывают концентрацию хлоридазона 100 мкг/см³. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

16.10.8.6.3. Границы погрешности приготовления градуировочных растворов хлоридазона не превышают ± 2 %.

16.10.8.7. Приготовление градуировочных образцов

Градуировочные образцы хлоридазона готовят в мерных колбах с притертыми пробками вместимостью 10 см³, отмеривая градуированными пипетками вместимостью 1 и 2 см³ указанные в таблице 16.25 объёмы градуировочных растворов соответствующих концентраций и помещая их в колбу. Объём раствора в мерной колбе доводят до метки ацетоном.

Приписываемое градуировочному образцу значение массовой концентрации хлоридазона также приведено в таблице 16.25. Градуировочные образцы хранят в холодильнике в плотно закрытых склянках не более 1 мес.

Таблица 16.25

Схема приготовления градуировочных образцов

Номер градуировочного образца	Концентрация градуировочного раствора, используемого для приготовления градуировочного образца, мкг/см ³	Объем градуировочного раствора, вносимый в мерную колбу, см ³	Массовая концентрация хлоридазона в градуировочном образце, мкг/см ³
1	100	0,5	5,0
2	100	1,0	10
3	100	2,0	20
4	1000	0,5	50
5	1000	1,5	150

Примечание – при отсутствии мерных колб вместимостью 10 см³ допускается использовать для приготовления градуировочных образцов градуированные пробирки вместимостью 10 см³.

16.10.9. Порядок выполнения измерений

16.10.9.1. Выполнение холостого опыта

Холостой опыт проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты реактивов и материалов, используемых в анализе.

Для выполнения холостого измерения берут 500 см³ дистиллированной воды и анализируют её согласно 16.10.9.2-16.10.9.5.

Если на хроматограмме холостого опыта имеется пик с временем удерживания хлоридазона, то устанавливают, какой из реактивов или материалов загрязнен, и проводят его очистку или заменяют этим же реактивом или материалом, но из другой партии.

16.10.9.2. Предварительная очистка проб воды гексаном

Отмеривают мерным цилиндром 500 см³ нефilterованной пробы природной воды, помещают ее в стакан вместимостью 1000 см³, подкисляют раствором соляной кислоты (16.10.8.2.2) до pH 3 по универсальной индикаторной бумаге и растворяют в пробе воды 50 г безводного сульфата натрия, добавляя его порциями в 3 приема. После растворения сульфата натрия переносят пробу в делительную воронку, вносят 25 см³ гексана, предварительно ополоснув им стакан, и встряхивают воронку в течение 3 мин. После экстракции содержи-

му воронки дают расслоиться от 15 до 30 мин. Водную фазу возвращают в химический стакан, а гексановый экстракт отбрасывают. Переносят пробу воды снова в делительную воронку и повторяют экстракцию новой порцией гексана.

После расслоения водную фазу переносят в тот же стакан, гексановый экстракт отбрасывают, воронку ополаскивают дважды по 10 см³ ацетоном и возвращают пробу воды в делительную воронку.

16.10.9.3. Извлечение хлоридазона из пробы воды

К очищенной гексаном пробе воды добавляют мерным цилиндром 30 см³ хлороформа и интенсивно экстрагируют пробу в течение 5 мин. Дают смеси в делительной воронке расслоиться от 15 до 30 мин. Хлороформный экстракт переносят в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³. К пробе воды в делительной воронке добавляют ещё 25 см³ хлороформа и повторяют экстракцию. После расслоения смеси экстракт переносят в ту же колбу, а воду отбрасывают.

16.10.9.4. Концентрирование экстракта

16.10.9.4.1. В колбу с объединенным хлороформным экстрактом вносят безводный сульфат натрия в количестве от 2 до 3 г при постоянном перемешивании содержимого колбы. Затем хлороформный экстракт фильтруют через предварительно смоченный хлороформом слой безводного сульфата натрия в количестве от 7 до 10 г, помещенного в воронку на подложку из обезжиренной ваты. Для обезжиривания ваты её промывают гексаном, а затем высушивают и хранят в плотно закрытом бюксе.

Колбу, в которой был экстракт, обмывают дважды по 5 см³ хлороформа, фильтруя промывные порции хлороформа через тот же слой безводного сульфата натрия, который затем дополнительно промывают 5 см³ хлороформа.

16.10.9.4.2. Если при экстракции хлороформом образовалась стойкая эмульсия, то объединенный экстракт перед его осушкой центрифугируют. Выделившийся слой воды аккуратно собирают пипеткой и отбрасывают, а слой хлороформа возвращают в коническую колбу. Центрифужную пробирку обмывают 5 см³ хлороформа, который объединяют с хлороформным экстрактом. После этого экстракт подвергают осушке согласно 16.10.9.4.1.

16.10.9.4.3. Весь фильтрат (экстракт и промывные порции хлороформа) собирают в аппарат Кудерны-Даниша. Подсоединяют к аппа-

рату дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре от 96 °С до 98 °С так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости – защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном). Экстракт упаривают в этих условиях до объема, примерно, 0,5 см³. Удаление растворителя длится 20-30 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе. Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают 2-3 см³ хлороформа и отсоединяют пробирку с концентратом. После отсоединения пробирки её содержимое упаривают досуха струей азота или воздуха.

Сухой остаток растворяют в ацетоне, приливая последний в пробирку аппарата Кудерны-Даниша по её стенкам, обмывая их. Объем ацетонового раствора сухого остатка доводят до 1 см³ добавлением по каплям ацетона или подпариванием струей азота или воздуха.

16.10.9.4.4. Вместо аппарата Кудерны-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом на водяной бане с температурой около 60 °С под струей воздуха или азота или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 35 °С).

16.10.9.4.5. Если осушенный хлороформный экстракт необходимо оставить на хранение, то фильтрат хлороформного экстракта и промывных порций хлороформа, пропущенный через воронку с безводным сульфатом натрия, собирают в коническую колбу с притертой пробкой, которую затем помещают в холодильник при температуре от 5 °С до 7 °С. После хранения содержимое колбы переносят в аппарат для концентрирования экстрактов, обмывают колбу хлороформом объемом 5 см³, промывную порцию хлороформа также переносят в аппарат для концентрирования и упаривают.

16.10.9.5. Хроматографирование

В испаритель хроматографа вводят 5 мм³ градуировочного образца хлоридазона № 3 или № 4 и записывают хроматограмму. Устанавливают время удерживания хлоридазона по результатам 3 хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом измерений после выхода хроматографа на рабочий режим. Время удерживания хлоридазона в зависимости от условий хроматографирования составляет от 6 до 8 мин.

Затем в испаритель хроматографа 2-3 раза вводят аликвоту (5 мм³) ацетонового раствора пробы (16.10.9.4.3). Хлоридазон иден-

тифицируют, сравнивая время его удерживания на хроматограмме градуировочного образца и пробы.

Для выполнения количественных расчетов массовой концентрации хлоридазона следует из приведенных в таблице 16.25 выбирать такой градуировочный образец, высота пика хлоридазона на хроматограмме которого наиболее близка к высоте его пика на хроматограмме пробы. Объемы вводимых в хроматограф аликвот градуировочного образца и пробы должны быть одинаковы.

Если концентрация хлоридазона в ацетоновом концентрате пробы превышает его концентрацию в образце № 5, то отбирают пипеткой или микрошприцем аликвоту концентрата, помещают ее в пробирку вместимостью 5 см³, добавляют ацетон до объема 1,0 см³, перемешивают и повторяют измерение. Аликвоту пробы для разбавления следует выбирать так, чтобы концентрация хлоридазона в разбавленном растворе была выше концентрации в образце № 4, но ниже концентрации в образце № 5.

16.10.9.6. Определение коэффициента учета потерь хлоридазона

В процессе анализа проб воды происходит некоторая потеря хлоридазона. Во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают массовую концентрацию хлоридазона, введен коэффициент b , учитывающий эти потери. Величина потерь, главным образом, зависит от вида устройств, применяемых для концентрирования экстрактов, и типа анализируемой воды.

Для определения коэффициента b в два стакана вносят по 500 см³ природной воды определенного типа. В один из стаканов пипеткой вносят 1,0 см³ раствора градуировочного образца № 2 или № 3 и содержимое стакана тщательно перемешивают. Затем обе пробы анализируют согласно 16.10.9.2-16.10.9.5, применяя то устройство для концентрирования экстрактов, которое обычно применяется в данной лаборатории.

Пробы воды, как с добавками, так и без добавок, анализируют в 3-х повторностях. Рассчитывают коэффициент b по формуле

$$b = \frac{C_d}{X' - X}, \quad (16.32)$$

где C_d – массовая концентрация добавки хлоридазона к пробе воды, мкг/дм³;

X' – массовая концентрация хлоридазона в пробе воды с добавкой (среднее арифметическое из 3 измерений), мкг/дм³;

X – массовая концентрация хлоридазона в пробе воды без добавки (среднее арифметическое из 3 измерений), мкг/дм³.

Массовую концентрацию хлоридазона в пробах воды с добавками и без добавок X' и X , соответственно, находят по формуле (16.33) при $b = 1$.

Определение коэффициента учета потерь проводят для каждого типа воды, анализируемой в лаборатории.

Ориентировочная величина коэффициента b , полученная при метрологической аттестации методики, составляет 1,24.

16.10.9.7. Мешающие влияния и их устранение

Предварительная очистка проб воды гексаном уменьшает до приемлемого уровня мешающее влияние матрицы воды. В случае неоднозначной идентификации рекомендуется провести дополнительную идентификацию на колонке с другой фазой, либо на капиллярной колонке.

16.10.10. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию хлоридазона в анализируемой пробе воды X , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_{\text{гр}} \cdot h_x \cdot b \cdot V \cdot 1000}{h_{\text{гр}} \cdot V_1} \cdot \eta \quad (16.33)$$

или

$$X = \frac{C_{\text{гр}} \cdot S_x \cdot b \cdot V \cdot 1000}{S_{\text{гр}} \cdot V_1} \cdot \eta, \quad (16.34)$$

где $C_{\text{гр}}$ – массовая концентрация хлоридазона в градуировочном образце, мкг/см³;

h_x – высота пика хлоридазона на хроматограмме пробы, мм;

S_x – площадь пика хлоридазона на хроматограмме пробы, мм²;

V – объём концентрата пробы, см³;

$h_{\text{гр}}$ – высота пика хлоридазона на хроматограмме градуировочного образца, мм;

$S_{\text{гр}}$ – площадь пика хлоридазона на хроматограмме градуировочного образца, мм²;

V_1 – объём пробы воды, взятый для анализа, см³;

b – коэффициент, учитывающий потери хлоридазона в процессе анализа;

η – степень разбавления концентрата пробы (если разбавление не проводилось, $\eta = 1$).

16.10.11. Оформление результатов измерений

16.10.11.1. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 (P = 0,95), \quad (16.35)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации хлоридазона, мкг/дм^3 (таблица 16.24).

16.10.11.2. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

16.10.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

16.10.12.1. Общие положения

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

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

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

16.10.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

16.10.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

16.10.12.2.1. Для выполнения контроля измеряют концентрацию хлоридазона в рабочей пробе без добавки и в пробе с известной добавкой. Добавка к пробе должна составлять не более 100 % от концентрации хлоридазона в пробе. При отсутствии хлоридазона в пробе добавка должна быть равна удвоенной минимально определяемой концентрации. Пробу с добавкой анализируют одновременно с рабочими пробами.

16.10.12.2.2. См. 2.5.2.5, часть 1.

16.10.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

16.11. РД 52.24.484. Массовая концентрация фенмедифама в водах. Методика измерений газохроматографическим методом

16.11.1. Область применения

16.11.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации фенмедифама в пробах поверхностных вод суши в диапазоне от 10 до 300 мкг/дм³ включительно.

16.11.1.2. Допускается выполнение измерений в пробах с массовой концентрацией фенмедифама, превышающей верхний предел указанного в 16.11.1.1. диапазона, при разбавлении экстракта в соответствии с 16.11.9.5.

16.11.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

16.11.2. Требования к показателям точности измерений

16.11.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий выполнения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 16.26.

При выполнении измерений массовой концентрации фенмедифама свыше 300 мкг/дм³ при соответствующем разбавлении экстракта погрешность измерения не превышает значений, рассчитанных по приведенной в таблице 16.26 зависимости. Предел обнаружения фенмедифама составляет 4 мкг/дм³.

16.11.2.2. См. 15.3.2.2.

Таблица 16.26

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовых концентраций фенмедифама X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_p , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
От 10 до 300 включ.	$0,4+0,08 \cdot X$	$0,5+0,10 \cdot X$	$0,4+0,07 \cdot X$	$1,0+0,20 \cdot X$

16.11.3. Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

16.11.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

16.11.3.1.1. Хроматограф газовый Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2, Цвет-550, Цвет-800 или другой с термоионным или термоаэрозольным детектором.

16.11.3.1.2. Весы высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более 0,0002 г.

16.11.3.1.3. Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008. максимальная нагрузка не более 500 г, дискретность отсчета 0,001 г.

16.11.3.1.4. Термометр любого типа по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С и ценой деления 1 °С.

16.11.3.1.5. Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 – 2 шт.

16.11.3.1.6. Государственный стандартный образец (далее – ГСО) состава пестицида фенмедифама ГСО 7512-98, массовая доля основного вещества не менее 99 %.

16.11.3.1.7. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.

16.11.3.1.8. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или пробирки градуированные исполнения 2 с ценой деления 0,1 см³ по ГОСТ 1770-74 с притертыми стеклянными пробками вместимостью 10 см³ – 6 шт.

16.11.3.1.9. Пробирки градуированные исполнения 2 с ценой деления 0,1 см³ по ГОСТ 1770-74 с притертыми стеклянными пробками вместимостью 5 см³ – 5 шт.

16.11.3.1.10. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 4 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 1 шт.

16.11.3.1.11. Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

16.11.3.1.12. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 2 шт.

16.11.3.1.13. Колбы Кн исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 с притертыми стеклянными пробками вместимостью: 100 см³ – 10 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

16.11.3.1.14. Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по

ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 см³ – 4 шт.

16.11.3.1.15. Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 1 шт.; 56 мм – 6 шт.; 75 мм – 1 шт.

16.11.3.1.16. Стаканы типа В исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 4 шт.; 600 или 1000 см³ – 5 шт.

16.11.3.1.17. Колонка хроматографическая стеклянная внутренним диаметром 3 мм и длиной 1 м.

16.11.3.1.18. Устройство для концентрирования экстрактов: аппарат Кудерны-Даниша (см. рисунок 16.1 а) – 6 шт., или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 см³ (см. рисунок 16.1 б) – 6 шт., или испаритель ротационный ИР-1М по ТУ 25-11-917 – 1 шт.

16.11.3.1.19. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 250 мм по ГОСТ 25336-82.

16.11.3.1.20. Склянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82.

16.11.3.1.21. Установка из стекла группы ТС для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³, дефлегматор длиной не менее 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82; термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23, длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по ТУ 25-2021.007-88.

16.11.3.1.22. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-14/8 – 1 шт.; СН-85/15 – 2 шт.

16.11.3.1.23. Чашки выпарительные № 4 или № 5 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

16.11.3.1.24. Пипетки Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 2 шт.

16.11.3.1.25. Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 4-5 мм – 4 шт.

16.11.3.1.26. Ложки фарфоровые по ГОСТ 9147-80 № 1 и № 2.

16.11.3.1.27. Посуда стеклянная для отбора проб и хранения растворов и реактивов вместимостью 25, 50, 500, 1000 см³.

16.11.3.1.28. Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

16.11.3.1.29. Воздушный компрессор любого типа для питания детектора газового хроматографа или воздух газообразный по

ГОСТ 9-010-80.

16.11.3.1.30. Микрокомпрессор аквариумный любого типа.

16.11.3.1.31. Насос вакуумный любого типа.

16.11.3.1.32. Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа.

16.11.3.1.33. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

16.11.3.1.34. Баня водяная любого типа.

16.11.3.1.35. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 16.11.3.1.

16.11.3.2. Реактивы и материалы

16.11.3.2.1. Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы EGSP-Z или OV-210.

16.11.3.2.2. н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х. ч.

16.11.3.2.3. Ацетон особой чистоты ОСЧ 9-5 по ТУ 2633-039-44493179-00.

16.11.3.2.4. Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат) по ГОСТ 22300-76, ч.

16.11.3.2.5. Калий углекислый по ГОСТ 4332-76, ч.д.а.

16.11.3.2.6. Натрий сернокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

16.11.3.2.7. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

16.11.3.2.8. Универсальная индикаторная бумага рН 1-12 по ТУ 6-09-1181-76.

16.11.3.2.9. Азот нулевой, марка «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный, ос. ч. (1 сорт) по ГОСТ 9293-74.

16.11.3.2.10. Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

16.11.3.2.11. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

16.11.3.2.12. Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

16.11.3.2.13. Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

16.11.3.2.14. Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5 или 6 мм.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 16.11.3.2.

16.11.4. Метод измерений

Выполнение измерений газохроматографическим методом основано на извлечении фенмедифама из предварительно очищенной гексаном пробы воды экстракцией этилацетатом и количественном его определении с использованием азотселективного (термоионного или термоаэрозольного) детектора.

Идентификацию фенмедифама осуществляют по времени его удерживания; расчёт концентрации проводят по соотношению высот или площадей хроматографических пиков на хроматограммах градуировочных образцов и экстрактов пробы воды.

16.11.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

16.11.5.2. См. 16.3.5.2.

16.11.5.3. См. 15.3.5.3.

16.11.5.4. Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. Оператор, выполняющий измерения, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с фенмедифамом.

16.11.5.5. См. 15.3.5.5.

16.11.5.6. Градуировочные растворы и сливы органических растворителей собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам.

16.11.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 3 лет, владеющие техникой газохроматографического анализа и освоившие методику.

16.11.7. Требования к условиям измерений

См. 15.3.7.

16.11.8. Подготовка к выполнению измерений, в том числе отбор проб

16.11.8.1. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации фенмедифама производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Из батометра пробу без фильтрования переносят в стеклянные бутылки вместимостью 0,5-1,0 дм³ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой или алюминиевой фольгой корковыми или полиэтиленовыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается.

Пробы воды, предназначенные для определения в них фенмедифама, можно хранить не более 5 сут при температуре от 5 °С до 7 °С. Перед проведением анализа пробы в этом случае подогревают до комнатной температуры.

Осушенные безводным сульфатом натрия этилацетатные экстракты в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре от 5 °С до 7 °С не более 10 сут.

16.11.8.2. Приготовление растворов и реактивов

16.11.8.2.1. Сульфат натрия безводный

Перед использованием сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в колбе с притертой пробкой в эксикаторе.

16.11.8.2.2. Соляная кислота, водный раствор 1:1

Для приготовления раствора смешивают равные объемы концентрированной соляной кислоты и дистиллированной воды.

16.11.8.2.3. Этилацетат, очищенный

Этилацетат перед использованием сушат в течение нескольких дней над карбонатом калия (поташом), затем фильтруют через слой медицинской ваты в колбу для перегонки и перегоняют, отбирая фракцию, кипящую в диапазоне температур от 76,5 °С до 77,5 °С. Хранят в плотно закрытой склянке.

16.11.8.3. Приготовление фильтра для очистки воздуха

См.16.3.9.5.

16.11.8.4. Подготовка набивной колонки

Стеклянную хроматографическую колонку внутренним диаметром 3 мм и длиной 1 м промывают последовательно ацетоном и гексаном, сушат при температуре от 110 °С до 120 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой EGSP-Z или OV-210.

Для заполнения хроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном и гексаном стекловолокна и присоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым концом при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку от 35 до 45 см³/мин, выдерживают колонку при температуре от 60 °С до 70 °С в течение 30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью от 2 до 3 град/мин до 230 °С в случае использования неподвижной фазы EGSP-Z или до 260 °С в случае использования неподвижной фазы OV-210 и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8 ч.

16.11.8.5. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования колонки её подсоединяют к детектору, устанавливают расход газа-носителя (азота) через колонку от 30 до 40 см³/мин и проверяют герметичность соединений.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. После выхода прибора на рабочий режим вводят несколько раз по 5 мм³ градуировочного образца фенмедифама № 3 или № 4 и проверяют эффективность работы колонки.

Примечание – вместо набивной колонки может быть использована капиллярная кварцевая колонка DB-210 или аналогичная другой марки длиной 25-30 м, диаметром 0,32 мм, с толщиной фазы 0,25-0,50 мкм. Кондиционирование капиллярной колонки осуществляется в соответствии с её паспортом.

Условия хроматографирования следует устанавливать свои для

каждого конкретного хроматографа и колонки, исходя из приведенных ниже рекомендаций:

- температура испарителя.....от 220 °С до 230 °С;
 - температура колонки.....от 200 °С до 220 °С
- (при необходимости может использоваться программирование температуры в диапазоне от 100 °С до 220 °С);
- температура детектора и солевого источника, а также расход азота на поддув детектора и соотношение расходов водорода и воздуха – в соответствии с руководством по эксплуатации используемого детектора;
 - расход азота через набивную колонку.....от 30 до 40 см³/мин;
 - рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от определяемых концентраций;
 - скорость диаграммной ленты (при использовании самописца).....240 мм/ч.

16.11.8.6. Приготовление градуировочных растворов фенмедифама

16.11.8.6.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО, содержащего чистый реактив с массовой долей фенмедифама не менее 99 %. Для приготовления градуировочного раствора №1 на весах высокого класса точности взвешивают $0,0250 \pm 0,0005$ г фенмедифама. Навеску количественно переносят в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 25 см³, растворяют примерно в 20 см³ ацетона. Спустя 2 ч после растворения навески доводят объём раствора до метки на колбе ацетоном и перемешивают. Полученному раствору приписывают концентрацию фенмедифама 1000 мкг/см³.

Раствор хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более 6 мес.

16.11.8.6.2. Для приготовления градуировочного раствора № 2 отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см³ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят объём раствора до метки на колбе ацетоном и перемешивают. Полученному раствору приписывают концентрацию фенмедифама 100 мкг/см³.

Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

16.11.8.6.3. Границы погрешности приготовления градуировочных растворов фенмедифама не превышают $\pm 2\%$.

16.11.8.7. Приготовление градуировочных образцов

Градуировочные образцы фенмедифама готовят в мерных колбах с притертыми пробками вместимостью 10 см^3 , отмеривая градуированными пипетками вместимостью 1 и 2 см^3 указанные в таблице 16.27 объёмы градуировочных растворов соответствующих концентраций и помещая их в колбу. Объём раствора в мерной колбе доводят до метки ацетоном. Приписываемое градуировочному образцу значение массовой концентрации фенмедифама также приведено в таблице 16.27. Градуировочные образцы хранят в холодильнике в плотно закрытых склянках не более 1 мес.

Примечание – при отсутствии мерных колб вместимостью 10 см^3 допускается использовать для приготовления градуировочных образцов градуированные пробирки вместимостью 10 см^3 .

Таблица 16.27

Схема приготовления градуировочных образцов

Номер градуировочного образца	Концентрация градуировочного раствора, используемого для приготовления градуировочного образца, мкг/см^3	Объём градуировочного раствора, вносимый в мерную колбу, см^3	Массовая концентрация фенмедифама в градуировочном образце, мкг/см^3
1	100	0,5	5,0
2	100	1,0	10
3	100	2,0	20
4	1000	0,5	50
5	1000	1,0	100
6	1000	1,5	150

16.11.9. Порядок выполнения измерений

16.11.9.1. Выполнение холостого опыта

Холостой опыт проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты применяемых реактивов, материалов и посуды.

Для выполнения холостого опыта берут 500 см^3 дистиллированной воды и анализируют её согласно 16.11.9.2 – 16.11.9.5.

Если на хроматограмме холостого опыта имеется пик со временем удерживания фенмедифама, то устанавливают, какой из реактивов или материалов загрязнен, и проводят его очистку или заменяют этим же реактивом или материалом, но из другой партии.

16.11.9.2. Предварительная очистка проб воды гексаном

Отмеривают мерным цилиндром 500 см^3 нефilterованной пробы

природной воды, помещают ее в делительную воронку и подкисляют раствором соляной кислоты (16.11.8.2.2) до pH 3 по универсальной индикаторной бумаге. Затем в делительную воронку вносят 15 см³ гексана и встряхивают её в течение 3 мин.

После экстракции содержимому воронки дают расслоиться в течение 15-30 мин. Водную фазу переносят в стакан вместимостью 600 или 1000 см³, а гексановый экстракт отбрасывают. В очищенную гексаном пробу воды в стакане добавляют порциями в 3-4 приема 50 г безводного сульфата натрия и перемешивают до его полного растворения. Делительную воронку ополаскивают дважды по 10 см³ ацетона и, после растворения сульфата натрия, возвращают пробу воды в делительную воронку.

16.11.9.3. Извлечение из воды фенмедифама

В делительную воронку вносят 50 см³ этилацетата и интенсивно экстрагируют пробу в течение 5 мин. Дают смеси в делительной воронке расслоиться в течение 15-30 мин.

Затем водную фазу переносят в стакан, а этилацетатный экстракт – в колбу с притёртой пробкой вместимостью 100 см³ (объём получаемого при этом экстракта составляет от 25 до 30 см³). Пробу воды вновь возвращают в делительную воронку и экстрагируют ещё раз 15 см³ этилацетата. После расслоения фаз пробу воды отбрасывают, а этилацетатный экстракт объединяют с первым экстрактом.

В колбу с объединённым этилацетатным экстрактом при непрерывном помешивании добавляют безводный сульфат натрия в количестве от 2 до 5 г (в зависимости от степени эмульгированности экстракта) и затем фильтруют экстракт через слой безводного сульфата натрия (примерно, 2-3 г), помещенного в воронку на подложку из обезжиренной ваты и предварительно смоченного этилацетатом до появления первой капли. Вату для обезжиривания промывают гексаном, а затем высушивают и хранят в плотно закрытом бьюксе.

Делительную воронку ополаскивают внутри 5 см³ этилацетата, переносят эту порцию этилацетата из делительной воронки в колбу, в которой был объединённый экстракт, обмывают ею стенки колбы и находящийся в колбе сульфат натрия и также фильтруют через слой сульфата натрия в воронке. Колбу и находящийся в ней сульфат натрия ещё раз ополаскивают 5 см³ этилацетата, который затем фильтруют через ту же воронку с сульфатом натрия.

Весь фильтрат (экстракт и промывные порции этилацетата) собирают в аппарат Кудерны-Даниша для упаривания, либо в колбу с при-

тертой пробкой вместимостью 100 см³, если его необходимо оставить на хранение. Хранят экстракт в холодильнике при температуре от 5 °С до 7 °С не более 10 дней. После хранения содержимое колбы переносят в аппарат Кудерны-Даниша, обмывают колбу 5 см³ этилацетата, промывную порцию этилацетата также переносят в аппарат Кудерны-Даниша.

16.11.9.4. Концентрирование экстракта

К аппарату Кудерны-Даниша, содержащему полученный по 16.11.9.3 экстракт, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре от 96 °С до 98 °С так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости – защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном).

Экстракт упаривают в этих условиях до объема, примерно, 0,5 см³. Удаление растворителя длится от 30 до 40 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе. Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают 3 см³ этилацетата и отсоединяют пробирку с концентратом. После отсоединения пробирки её содержимое упаривают досуха струей азота или очищенного воздуха.

Сухой остаток растворяют в ацетоне, приливая последний в пробирку аппарата Кудерны-Даниша по её стенкам, обмывая их. Объем ацетонового раствора сухого остатка доводят до 1,0 см³ добавлением по каплям ацетона или подпариванием струей азота или воздуха.

Вместо аппарата Кудерны-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом на водяной бане с температурой около 80 °С под струей воздуха или азота или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 50 °С).

16.11.9.5. Хроматографирование

В испаритель хроматографа вводят 5 мм³ градуировочного образца фенмедифама № 3, № 4 или № 5 и записывают хроматограмму. Устанавливают время удерживания фенмедифама по результатам 3-х хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом измерений после выхода хроматографа на рабочий режим. Время удерживания фенмедифама в зависимости от условий хроматографирования составляет от 7 до 9 мин.

Затем в испаритель хроматографа 3 раза вводят аликвоту (5 мм³) ацетонового раствора пробы (см. 16.11.9.4). Фенмедифам идентифицируют, сравнивая время его удерживания на хроматограмме градуи-

ровочного образца и пробы. Объемы вводимых в хроматограф аликвот градуировочного образца и пробы должны быть одинаковы.

Для выполнения количественных расчетов массовой концентрации фенмедифама в качестве градуировочного образца следует из приведенных в таблице 16.27 выбирать такой градуировочный образец, высота пика фенмедифама на хроматограмме которого наиболее близка к высоте его пика на хроматограмме пробы.

Если концентрация фенмедифама в ацетоновом концентрате пробы превышает его концентрацию в образце № 6, то отбирают пипеткой или микрошприцем аликвоту концентрата, помещают ее в пробирку вместимостью 5 см³, добавляют ацетон до объема 1,0 или 2,0 см³, перемешивают и повторяют измерение. Аликвоту пробы для разбавления следует выбирать так, чтобы концентрация фенмедифама в разбавленном растворе была выше концентрации в образце № 4, но ниже концентрации в образце № 6.

16.11.9.6. Определение коэффициента учета потерь фенмедифама

В процессе анализа проб воды происходит некоторая потеря фенмедифама. Во избежание получения заниженных результатов в формулу, по которой рассчитывают массовую концентрацию фенмедифама, введен коэффициент b , учитывающий эти потери. Величина потерь, главным образом, зависит от вида устройств, применяемых для концентрирования экстрактов, и типа анализируемой воды.

Для определения коэффициента b в две делительные воронки вносят по 500 см³ природной воды определенного типа. В одну из проб пипеткой вносят 1,0 см³ раствора градуировочного образца № 2 или № 3 и содержимое делительной воронки перемешивают. Затем обе пробы анализируют согласно 16.11.9.2-16.11.9.5, применяя то устройство для концентрирования экстрактов, которое обычно применяется в данной лаборатории.

Пробы воды, как с добавками, так и без добавок, анализируют в 3 повторностях. Рассчитывают коэффициент b по формуле

$$b = \frac{C_d}{X' - X}, \quad (16.36)$$

где C_d – массовая концентрация добавки фенмедифама к пробе воды, мг/дм³;

X' – массовая концентрация фенмедифама в пробе воды с добавкой (среднее арифметическое из 3-х измерений), мг/дм³;

X – массовая концентрация фенмедифама в пробе воды без до-

бавки (среднее арифметическое из 3-х измерений), мкг/дм³.

Массовую концентрацию фенмедифама в пробах воды с добавками и без добавок X' и X , соответственно, находят по формуле (16.37) при $b = 1$.

Определение коэффициента учета потерь проводят для каждого типа воды, анализируемой в лаборатории.

Ориентировочная величина коэффициента b , полученная при метрологической аттестации методики, составляет 1,15.

16.11.9.7. Мешающие влияния и их устранение

Предварительная обработка проб воды гексаном и применение полярных неподвижных фаз EGSP-Z и OV-210 при хроматографировании проб позволяет осуществлять достаточно надёжное отделение хроматографического пика фенмедифама от хроматографических пиков переходящих в гексан компонентов природных вод и ряда пестицидов, в том числе пропазина, атразина, симазина, прометрина, диметоата.

16.11.10. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию фенмедифама в анализируемой пробе воды X , мкг/дм³, рассчитывают по формулам

$$X = \frac{C_{\text{ст}} \cdot S_x \cdot V_1 \cdot b}{S_{\text{ст}} \cdot V_2} \cdot \eta \quad (16.37)$$

или

$$X = \frac{C_{\text{ст}} \cdot h_x \cdot V_1 \cdot b}{h_{\text{ст}} \cdot V_2} \cdot \eta, \quad (16.38)$$

где $C_{\text{ст}}$ – массовая концентрация фенмедифама в градуировочном образце, мкг/см³;

S_x (h_x) – площадь, см² (высота, см) пика фенмедифама на хроматограмме пробы;

V_1 – объём ацетонового раствора сухого остатка пробы, см³;

$S_{\text{ст}}$ ($h_{\text{ст}}$) – площадь, см² (высота, см) пика фенмедифама на хроматограмме градуировочного образца;

V_2 – объём пробы воды, взятый для анализа, дм³;

b – коэффициент, учитывающий потери фенмедифама в процессе анализа;

η – степень разбавления экстракта (если разбавление не проводилось, $\eta = 1$).

16.11.11. Оформление результатов измерений

16.11.11.1. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{),} \quad (16.39)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации фенмедифама, мкг/дм^3 (таблица 16.26).

16.11.11.2. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

16.11.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

16.11.12.1. Общие положения

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

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

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

16.11.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

16.11.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

16.11.12.2.1. Для выполнения контроля измеряют концентрацию фенмедифама в рабочей пробе без добавки и в пробе с известной добавкой. Добавка к пробе должна составлять не более 100 % от концентрации фенмедифама в пробе. При отсутствии фенмедифама в пробе добавка должна быть равна удвоенной минимально определяемой концентрации. Пробу с добавкой анализируют одновременно с рабочими пробами.

16.11.12.2.2. См. 2.5.2.5, часть 1.

16.11.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

16.12. РД 52.24.485. Массовая концентрация хлорпирифоса в водах. Методика измерений газохроматографическим методом

16.12.1. Область применения

16.12.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации хлорпирифоса в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,10 до 3,00 мкг/дм³ газохроматографическим методом.

16.12.1.2. Допускается выполнение измерений в пробах с массовой концентрацией хлорпирифоса, превышающей верхний предел указанного в 16.12.1.1 диапазона, при разбавлении экстракта в соответствии с 16.12.9.2.4.

16.12.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

16.12.2. Требования к показателям точности измерений

16.12.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий выполнения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 16.28.

Таблица 16.28

Диапазон измерений массовой концентрации хлорпирифоса, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Вариант	Диапазон измерений массовых концентраций хлорпирифоса X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
1	От 0,10 до 3,00 включ.	$0,04 \cdot X$	$0,05 \cdot X$	$0,04 \cdot X$	$0,11 \cdot X$
2	От 0,10 до 3,00 включ.	$0,06 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,06 \cdot X$	$0,17 \cdot X$

При выполнении измерений массовой концентрации хлорпирифоса свыше $3,00 \text{ мкг/дм}^3$ при соответствующем разбавлении экстракта, погрешность измерения не превышает значений, рассчитанных по приведенным в таблице 16.28 зависимостям. Предел обнаружения хлорпирифоса составляет $0,03 \text{ мкг/дм}^3$.

16.12.2.2. См. 15.3.2.2.

16.12.3. Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

16.12.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

16.12.3.1.1. Хроматограф газовый Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2, Цвет -550, Цвет-800 или другой с термоионным или термоаэрозольным детектором.

16.12.3.1.2. Весы высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более $0,0002 \text{ г}$.

16.12.3.1.3. Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 500 г, дискретность отсчета не более $0,001 \text{ г}$.

16.12.3.1.4. Термометр любого типа по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения от 0°C до 100°C и ценой деления 1°C .

16.12.3.1.5. Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 – 2 шт.

16.12.3.1.6. Государственный стандартный образец (далее – ГСО) состава пестицида хлорпирифоса ГСО 7512-98, массовая доля основного вещества не менее 99 %.

16.12.3.1.7. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см^3 – 3 шт.

16.12.3.1.8. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или пробирки градуированные исполнения 2 с ценой деления $0,1 \text{ см}^3$ по ГОСТ 1770-74 с притертыми стеклянными пробками вместимостью 10 см^3 – 6 шт.

16.12.3.1.9. Пробирки градуированные исполнения 2 с ценой деления $0,1 \text{ см}^3$ по ГОСТ 1770-74 с притертыми стеклянными пробками вместимостью 5 см^3 – 10 шт.

16.12.3.1.10. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см^3 – 4 шт.; 2 см^3 – 3 шт.; 5 см^3 – 1 шт.

16.12.3.1.11. Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см^3 – 1 шт.

16.12.3.1.12. Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 исполнения 1, 3 вместимостью: 10 или 25 см^3 – 2 шт.; 100 см^3 – 1 шт.; 500 см^3 – 2 шт.; исполнения 1 вместимостью 1000 см^3 – 1 шт.

16.12.3.1.13. Мензурка по ГОСТ 1770-74 вместимостью 1000 см^3 – 1 шт.

16.12.3.1.14. Колбы Кн исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 с притертыми стеклянными пробками вместимостью: 50 см^3 – 10 шт.; 100 см^3 – 2 шт.

16.12.3.1.15. Воронки делительные типа ВД по ГОСТ 25336-82 исполнения 3 вместимостью 250 см^3 – 2 шт.; исполнения 1, 3 вместимостью 1000 см^3 – 4 шт.

16.12.3.1.16. Пробки стеклянные с конусным шлифом 29/32 с соединительным краном (пробки-краны) по ОСТ 25-79-76 или импортные – 4 шт.

16.12.3.1.17. Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 4 шт.

16.12.3.1.18. Стаканы, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 400 см^3 – 1 шт.; 600 или 1000 см^3 – 4 шт.

16.12.3.1.19. Колонка хроматографическая стеклянная внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м.

16.12.3.1.20. Устройство для концентрирования экстрактов: аппарат Кудерны-Даниша (см. рис. 16.1 а) – 4 шт.; или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 см^3 (см. рис. 16.1 б) – 4 шт.; или испаритель ротационный ИР-1М по ТУ 25-11-917 – 1 шт.

16.12.3.1.21. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 250 мм по ГОСТ 25336-82.

16.12.3.1.22. Склянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82.

16.12.3.1.23. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-14/8 – 1 шт.; СН-85/15- 2 шт.

16.12.3.1.24. Чашки выпарительные № 4 или 5 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

16.12.3.1.25. Пипетки Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 10 шт.

16.12.3.1.26. Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 6 мм – 5 шт.

16.12.3.1.27. Ложки фарфоровые по ГОСТ 9147-80 № 1 и № 2.

16.12.3.1.28. Посуда стеклянная для отбора проб и хранения растворов и реактивов вместимостью 50, 500, 1000 см³.

16.12.3.1.29. Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

16.12.3.1.30. Воздушный компрессор любого типа для питания детектора газового хроматографа или воздух газообразный по ГОСТ 9-010-80.

16.12.3.1.31. Центрифуга настольная ОПн-3 или аналогичная со скоростью вращения до 3000 об/мин.

16.12.3.1.32. Микрокомпрессор аквариумный любого типа.

16.12.3.1.33. Насос вакуумный любого типа.

16.12.3.1.34. Муфельная печь любого типа.

16.12.3.1.35. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

16.12.3.1.36. Баня водяная любого типа.

16.12.3.1.37. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

16.12.3.1.38. Штативы лабораторные с кольцами.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 16.12.3.1.

16.12.3.2. Реактивы и материалы

16.12.3.2.1. Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы EGSP-Z или OV-210.

16.12.3.2.2. н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х. ч.

16.12.3.2.3. Ацетон особой чистоты ОСЧ 9-5 по ТУ 2633-039-44493179-00.

16.12.3.2.4. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

16.12.3.2.5. Натрий серноокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

16.12.3.2.6. Универсальная индикаторная бумага рН 1-12 по ТУ 6-09-1181-76.

16.12.3.2.7. Азот нулевой, марка «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный, ос. ч. (1 сорт) по ГОСТ 9293-74.

16.12.3.2.8. Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

16.12.3.2.9. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

16.12.3.2.10. Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

16.12.3.2.11. Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

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

16.12.3.2.13. Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5 или 6 мм.

16.12.3.2.14. Проволока металлическая мягкая диаметром около 2 мм (алюминиевая, медная и др.).

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 16.12.3.2.

16.12.4. Метод измерений

Выполнение измерений газохроматографическим методом основано на извлечении хлорпирифоса из пробы воды экстракцией гексаном и количественном его определении с использованием азотселективного (термоионного или термоаэрозольного) детектора.

По варианту 1 методики извлечение хлорпирифоса из пробы воды осуществляют с помощью двукратной экстракции гексаном (по 10 см³); по варианту 2 – с помощью микроэкстракции, т.е. однократной экстракции 2,5 см³ гексана. Вариант 2 более экспрессный и менее трудоёмкий, но требует более высокой квалификации оператора.

Идентификацию хлорпирифоса осуществляют по времени его удерживания; расчёт концентрации проводят по соотношению высот или площадей хроматографических пиков на хроматограммах градуировочных образцов и экстрактов пробы воды.

16.12.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

16.12.5.2. См. 16.3.5.2.

16.12.5.3. См. 15.3.5.3.

16.12.5.4. Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. Оператор, выполняющий измерения, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с хлорпирифосом.

16.12.5.5. См. 15.3.5.5.

16.12.5.6. Градуировочные растворы и сливы органических растворителей собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам.

16.12.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 3 лет, владеющих техникой газохроматографического анализа и освоивших методику.

16.12.7. Требования к условиям измерений

См. 15.3.7.

16.12.8. Подготовка к выполнению измерений, в том числе отбор проб

16.12.8.1. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации хлорпирифоса производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Из батометра пробу без фильтрования переносят в стеклянные бутылки вместимостью 0,5-1,0 дм³ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой или алюминиевой фольгой корковыми или полиэтиленовыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается.

Пробы воды, предназначенные для определения в них хлорпирифоса, можно хранить не более 5 сут при температуре от 5 °С до 7 °С. Перед проведением анализа пробы в этом случае подогревают до комнатной температуры.

Осушенные безводным сульфатом натрия гексановые экстракты (16.12.9.2.1) или микроэкстракты после их центрифугирования (16.12.9.3) в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре от 5 °С до 7 °С в течение 1 мес.

16.12.8.2. Приготовление растворов и реактивов

16.12.8.2.1. Сульфат натрия безводный

Перед использованием сульфат натрия прокаливают в муфельной

печи при температуре 400 °С в течение 8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в колбе с притертой пробкой в эксикаторе.

16.12.8.2.2. Раствор сульфата натрия

Растворяют 130 г сульфата натрия в дистиллированной воде в мензурке вместимостью 1000 см³, после растворения доводят объём раствора до 1000 см³ и перемешивают. Хранят в склянке с притертой пробкой.

16.12.8.2.3. Раствор соляной кислоты, 1:1

Для приготовления раствора смешивают равные объёмы концентрированной соляной кислоты и дистиллированной воды.

16.12.8.3. *Очистка стеклоткани (стекловаты) и ваты медицинской*

Для очистки стеклоткани, стекловаты или медицинской ваты их дважды тщательно промывают хлороформом в стакане, после чего хлороформ из стакана сливают как можно полнее и оставляют под тягой в наклонном состоянии для испарения основной части хлороформа. После этого чистым пинцетом переносят стеклоткань или вату в низкий бюкс и сушат от 30 до 40 мин в сушильном шкафу при температуре 110 °С. Хранят в плотно закрытом бюксе.

16.12.8.4. *Приготовление фильтра для очистки воздуха*

См. 16.3.9.5.

16.12.8.5. *Подготовка набивной колонки*

Стеклянную хроматографическую колонку внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м промывают последовательно ацетоном и гексаном, сушат при температуре от 110 °С до 120 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой EGSP-Z или OV-210.

Для заполнения хроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном и гексаном стекловолокна и присоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым концом при постоянно работающем насосе так, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки

целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку от 35 до 45 см³/мин, выдерживают колонку при температуре от 60 °С до 70 °С в течение 20-30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2-3 град/мин до 230 °С в случае использования неподвижной фазы EGSP-Z или до 260 °С в случае использования неподвижной фазы OV-210 и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8 ч.

16.12.8.6. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования колонки её подсоединяют к детектору, устанавливают расход газа-носителя (азота) через колонку от 30 до 40 см³/мин и проверяют герметичность соединений.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. После выхода прибора на рабочий режим вводят несколько раз по 5 мм³ градуировочного образца хлорпирифоса № 3 или № 4 и проверяют эффективность работы колонки.

Примечание – вместо набивной колонки может быть использована капиллярная кварцевая колонка DB-210 или аналогичная другой марки длиной 25-30 м, диаметром 0,32 мм, с толщиной фазы 0,25-0,50 мкм. Кондиционирование капиллярной колонки осуществляется в соответствии с её паспортом.

Условия хроматографирования следует устанавливать свои для каждого конкретного хроматографа и колонки, исходя из приведенных ниже рекомендаций:

- температура испарителя.....от 220 °С до 230 °С;
 - температура колонки.....от 200 °С до 215 °С
- (при необходимости может использоваться программирование температуры в диапазоне от 100 °С до 220 °С);
- температура детектора и солевого источника, а также расход азота на поддув детектора и соотношение расходов водорода и воздуха – в соответствии с руководством по эксплуатации используемого детектора;
 - расход азота через набивную колонку.....от 30 до 40 см³/мин;
 - рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от определяемых концентраций;
 - скорость диаграммной ленты (при использовании самописца).....240 мм/ч.

16.12.8.7. Подготовка оборудования для микроэкстракции

16.12.8.7.1. Устройство для микроэкстракции

См. 16.5.9.5.1.

16.12.8.7.2. Подготовка пипетки-капельницы для отбора микроэкстрактов

См. 16.5.9.5.2.

16.12.8.8. Приготовление градуировочных растворов хлорпирифоса

16.12.8.8.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО, содержащего чистый реактив с массовой долей хлорпирифоса не менее 99 %. Для приготовления градуировочного раствора № 1 на весах высокого класса точности взвешивают $0,0250 \pm 0,0005$ г хлорпирифоса. Навеску количественно переносят в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см^3 , растворяют примерно в 40 см^3 ацетона. Спустя 2 ч после растворения навески доводят объём раствора до метки на колбе ацетоном и перемешивают. Полученному раствору приписывают концентрацию хлорпирифоса 500 мкг/см^3 . Раствор хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более 6 мес.

16.12.8.8.2. Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают $1,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , доводят объём раствора до метки на колбе ацетоном и перемешивают. Полученному раствору приписывают концентрацию хлорпирифоса $10,0 \text{ мкг/см}^3$. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

16.12.8.8.3. Для приготовления градуировочного раствора № 3 пипеткой с одной отметкой отбирают $5,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 2, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , доводят объём раствора до метки на колбе ацетоном и перемешивают. Полученному раствору приписывают концентрацию хлорпирифоса $1,0 \text{ мкг/см}^3$. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес.

16.12.8.8.4. Границы погрешности приготовления градуировочных растворов хлорпирифоса не превышают $\pm 2 \%$.

16.12.8.9. Приготовление градуировочных образцов

Градуировочные образцы хлорпирифоса готовят в мерных колбах с притертыми пробками вместимостью 10 см^3 , отмеривая градуированными пипетками вместимостью 1 и 2 см^3 указанные в таблице

16.29 объёмы градуировочных растворов соответствующих концентраций и помещая их в колбу. Объём раствора в мерной колбе доводят до метки ацетоном. Приписываемое градуировочному образцу значение массовой концентрации хлорпирифоса также приведено в таблице 16.29. Градуировочные образцы хранят в холодильнике не более недели.

Таблица 16.29

Схема приготовления градуировочных образцов

Номер градуировочного образца	Концентрация градуировочного раствора, используемого для приготовления градуировочного образца, мкг/см ³	Объём градуировочного раствора, вносимый в мерную колбу, см ³	Массовая концентрация хлорпирифоса в градуировочном образце, мкг/см ³
1	1,0	0,5	0,05
2	1,0	1,0	0,10
3	1,0	2,0	0,20
4	10,0	0,5	0,50
5	10,0	1,0	1,00
6	10,0	1,5	1,50

Примечание – при отсутствии мерных колб вместимостью 10 см³ допускается использовать для приготовления градуировочных образцов градуированные пробирки вместимостью 10 см³.

16.12.9. Порядок выполнения измерений

16.12.9.1. Выполнение холостого опыта

Холостой опыт проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты применяемых реактивов и материалов.

Для выполнения холостого опыта берут 500 см³ дистиллированной воды и анализируют её согласно 16.12.9.2 или 16.12.9.3.

Если на хроматограмме холостого опыта имеется пик со временем удерживания хлорпирифоса, то устанавливают, какой из реактивов или материалов загрязнен, и проводят его очистку или заменяют этим же реактивом или материалом, но из другой партии.

16.12.9.2. Экстракция хлорпирифоса из воды и концентрирование экстракта по варианту 1

16.12.9.2.1. Экстракция

Нефильтрованную пробу природной воды объёмом 500 см³ помещают в делительную воронку и подкисляют раствором соляной кислоты 1:1 до pH 3-4 по универсальной индикаторной бумаге. Затем в делительную воронку мерным цилиндром вносят 10 см³ гексана. За-

крывают делительную воронку пробкой и экстрагируют хлорпирифос, встряхивая пробу в течение 5 мин.

После экстракции содержимому делительной воронки дают расслоиться в течение 15-30 мин. Затем водную фазу переносят в стакан вместимостью 600 или 1000 см³, а гексановый экстракт – в коническую колбу с притёртой пробкой вместимостью 50 см³. Пробу воды возвращают в делительную воронку и ещё раз экстрагируют 10 см³ гексана в течение 5 мин. Пробу воды после расслоения фаз отбрасывают, а гексановый экстракт объединяют в колбе с первым экстрактом.

К объединённому гексановому экстракту при непрерывном помешивании добавляют безводный сульфат натрия в количестве от 2 до 5 г (в зависимости от степени эмульгированности экстракта) и затем фильтруют экстракт через слой безводного сульфата натрия (примерно 2-3 г), помещенного в воронку на подложку из обезжиренной ваты и предварительно смоченного гексаном до появления первой капли. Вату для обезжиривания промывают гексаном, а затем высушивают и хранят в плотно закрытом бьюксе.

Делительную воронку ополаскивают внутри 10 см³ гексана, переносят эту порцию гексана из делительной воронки в колбу, в которой был объединённый экстракт, обмывают ею стенки колбы и находящийся в колбе сульфат натрия и также фильтруют через слой сульфата натрия в воронке. Колбу и находящийся в ней сульфат натрия ещё раз ополаскивают 10 см³ гексана, который затем фильтруют через ту же воронку с сульфатом натрия.

Весь фильтрат (экстракт и промывные порции гексана) собирают в аппарат Кудерны-Даниша для упаривания, либо в колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см³, если его необходимо оставить на хранение. Хранят экстракт в холодильнике при температуре от 5 °С до 7 °С не более месяца.

После хранения содержимое колбы переносят в аппарат Кудерны-Даниша, обмывают колбу дважды по 3 см³ гексана, промывные порции гексана также переносят в аппарат Кудерны-Даниша.

16.12.9.2.2. Концентрирование экстракта

К аппарату Кудерны-Даниша, содержащему полученный гексановый экстракт, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре от 90 °С до 95 °С так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости – защитить среднюю часть аппа-

рата асбестовым экраном). Экстракт упаривают в этих условиях до объёма, примерно, $0,5 \text{ см}^3$. Удаление растворителя длится от 10 до 20 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе.

Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают изнутри 3 см^3 гексана и отсоединяют нижнюю пробирку с концентратом. Содержимое пробирки упаривают до объёма $1,0 \text{ см}^3$ струёй азота или очищенного воздуха. При необходимости концентрат можно, не упаривая, перенести в градуированную пробирку вместимостью 5 см^3 , ополоснув пробирку аппарата Кудерны-Даниша 2 см^3 гексана. Перед хроматографированием содержимое пробирки упаривают до $1,0 \text{ см}^3$.

Вместо аппарата Кудерны-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом под струёй азота или очищенного воздуха при температуре водяной бани от 45°C до 50°C или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 35°C).

16.12.9.3. Экстракция хлорпирифоса из воды по варианту 2

В основную делительную воронку установки для микроэкстракции (рисунок 16.4) вместимостью 1000 см^3 с помощью мерного цилиндра помещают 800 см^3 нефilterованной пробы воды, добавляют мерным цилиндром 100 см^3 раствора сульфата натрия и градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 приливают $2,5 \text{ см}^3$ гексана. Закрывают делительную воронку пришлифованной пробкой-краном, закрепляют пробку-кран с помощью пружинок или резиновых колец и энергично экстрагируют пробу в течение 3 мин. Затем основную делительную воронку помещают в штатив установки сливным отростком вверх. После расслоения фаз (через 15-30 мин) соединяют пробку-кран с фторопластовой трубкой, подсоединённой другим концом к сливному отростку вспомогательной делительной воронки, открывают краны и медленно вытесняют экстракт вместе с эмульсией через сливной кран основной делительной воронки в её сливной отросток. Экстракт вместе с эмульсией отбирают пипеткой-капельницей, переносят в градуированную пробирку вместимостью 5 см^3 , закрывают пробирку пришлифованной пробкой и центрифугируют в течение 5 мин при 3000 об/мин.

Если после центрифугирования значительная часть гексанового экстракта находится в виде эмульсии, осторожно круговыми движениями перемешивают экстракт с помощью пипетки-капельницы, опустив в экстракт капилляр. Налипшую на кончик капилляра геле-

образную массу удаляют из пробирки и, в случае необходимости, повторяют центрифугирование.

Осветлившийся после центрифугирования экстракт пипеткой-капельницей переносят в чистую сухую пробирку вместимостью 5 см³ с притертой пробкой.

Примечание – нет необходимости переносить экстракт полностью, поскольку в расчет принимается объем гексана, взятого для экстракции.

16.12.9.4. Хроматографирование

В испаритель хроматографа вводят 5 мм³ градуировочного образца хлорпирифоса № 3 или № 4 и записывают хроматограмму. Устанавливают время удерживания хлорпирифоса по результатам 3-х хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом измерений после выхода хроматографа на рабочий режим. Время удерживания хлорпирифоса в зависимости от условий хроматографирования составляет 5-7 мин.

Затем в испаритель хроматографа 3 раза вводят аликвоту (5 мм³) концентрата экстракта, полученного по 16.12.9.2, или микроэкстракта (16.12.9.3). Хлорпирифос идентифицируют, сравнивая время его удерживания на хроматограмме градуировочного образца и пробы. Объемы вводимых в хроматограф аликвот градуировочного образца и пробы должны быть одинаковы.

Для выполнения количественных расчетов массовой концентрации хлорпирифоса в качестве градуировочного образца следует из приведенных в таблице 16.29 выбирать такой градуировочный образец, высота пика хлорпирифоса на хроматограмме которого наиболее близка к высоте его пика на хроматограмме пробы.

Если концентрация хлорпирифоса в хроматографируемом экстракте превышает его концентрацию в образце № 6, то отбирают пипеткой или микрошприцем аликвоту экстракта, помещают ее в пробирку вместимостью 5 см³, добавляют гексан до объема 1,0 или 2,0 см³, перемешивают и повторяют измерение. Аликвоту экстракта для разбавления следует выбирать так, чтобы концентрация хлорпирифоса в разбавленном растворе была выше концентрации в образце № 4, но ниже концентрации в образце № 6.

16.12.9.5. Определение коэффициента учета потерь хлорпирифоса

В процессе анализа проб воды происходит некоторая потеря хлорпирифоса. Во избежание получения заниженных результатов, в

формулу, по которой рассчитывают массовую концентрацию хлорпирифоса, введен коэффициент b , учитывающий эти потери. Величина потерь, главным образом, зависит от вида устройств, применяемых для концентрирования экстрактов, и типа анализируемой воды.

Для определения коэффициента b в две делительные воронки вносят по 500 см^3 (при выполнении измерений по варианту 1) или по 800 см^3 (при выполнении измерений по варианту 2) природной воды определенного типа. В одну из проб пипеткой вносят $1,0 \text{ см}^3$ раствора градуировочного образца № 3 или № 4 и содержимое делительной воронки перемешивают. Затем обе пробы анализируют согласно 16.12.9.2 или 16.12.9.3 и 16.12.9.4, применяя то устройство для концентрирования экстрактов, которое обычно применяется в данной лаборатории.

Пробы воды, как с добавками, так и без добавок, анализируют в 3-х повторностях. Рассчитывают коэффициент b по формуле

$$b = \frac{C_d}{X' - X}, \quad (16.40)$$

где C_d – массовая концентрация добавки хлорпирифоса к пробе воды, мкг/дм^3 ;

X' – массовая концентрация хлорпирифоса в пробе воды с добавкой (среднее арифметическое из 3-х измерений), мкг/дм^3 ;

X – массовая концентрация хлорпирифоса в пробе воды без добавки (среднее арифметическое из 3-х измерений), мкг/дм^3 .

Массовую концентрацию хлорпирифоса в пробах воды с добавками и без добавок X' и X , соответственно, находят по формулам (16.41-16.44) при $b = 1$.

Определение коэффициента учета потерь проводят для каждого типа воды, анализируемой в лаборатории.

Ориентировочная величина коэффициента b , полученная при метрологической аттестации методики, составляет 1,07 при выполнении измерений по варианту 1 и 1,11 при выполнении измерений по варианту 2.

16.12.9.6. Устранение мешающих влияний

Применение полярных неподвижных фаз EGSP-Z и OV-210 при хроматографировании гексановых экстрактов проб позволяет осуществлять достаточно надёжное отделение хроматографического пика хлорпирифоса от хроматографических пиков переходящих в гексан компонентов природных вод и ряда пестицидов, в том числе паратион-метила (метафоса), карбофоса, тиобенкарба (сатурна).

16.12.10. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию хлорпирифоса в анализируемой пробе воды X , мкг/дм³, рассчитывают по формулам (16.41), (16.42) или (16.43), (16.44) при выполнении измерений по варианту 1 или варианту 2, соответственно

$$X = \frac{C_{\text{ст}} \cdot S_x \cdot V_1 \cdot b}{S_{\text{ст}} \cdot V_2} \cdot \eta \quad (16.41)$$

$$X = \frac{C_{\text{ст}} \cdot h_x \cdot V_1 \cdot b}{h_{\text{ст}} \cdot V_2} \cdot \eta, \quad (16.42)$$

или

$$X = \frac{C_{\text{ст}} \cdot S_x \cdot (V_3 - a) \cdot b}{S_{\text{ст}} \cdot V_2} \cdot \eta \quad (16.43)$$

$$X = \frac{C_{\text{ст}} \cdot h_x \cdot (V_3 - a) \cdot b}{h_{\text{ст}} \cdot V_2} \cdot \eta, \quad (16.44)$$

где $C_{\text{ст}}$ – массовая концентрация хлорпирифоса в градуировочном образце, мкг/см³;

S_x (h_x) – площадь (высота) пика хлорпирифоса на хроматограмме пробы;

V_1 – объём гексанового концентрата пробы, см³;

$S_{\text{ст}}$ ($h_{\text{ст}}$) – площадь (высота) пика хлорпирифоса на хроматограмме градуировочного образца;

V_2 – объём пробы воды, взятый для анализа, дм³;

b – коэффициент, учитывающий потери хлорпирифоса в процессе анализа;

η – степень разбавления экстракта (если разбавление не проводилось, $\eta = 1$);

V_3 – объём гексана, взятого для микроэкстракции, см³;

a – величина, учитывающая потери гексана при микроэкстракции за счет испарения, равная 0,4 см³ при окружающей температуре до 22 °С и 0,5 см³ при температуре свыше 22 °С.

16.12.11. Оформление результатов измерений

16.12.11.1. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (16.45)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения

для данной массовой концентрации хлорпирифоса, мкг/дм³
(см. таблицу 16.28).

16.12.11.2. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

16.12.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

16.12.12.1. Общие положения

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

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

16.12.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

16.12.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

16.12.12.2.1. Для выполнения контроля измеряют концентрацию хлорпирифоса в рабочей пробе без добавки и в пробе с известной добавкой. Добавка к пробе должна составлять не более 100 % от концентрации хлорпирифоса в пробе. При отсутствии хлорпирифоса в пробе добавка должна быть равна удвоенной минимально определяемой концентрации. Пробу с добавкой анализируют одновременно с рабочими пробами.

16.12.12.2.2. См. 2.5.2.5, часть 1.

16.12.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

17. Жиры

17.1. Общая характеристика и методы определения

Жиры в основном (до 98 %) состоят из триглицеридов – полных сложных эфиров глицерина и жирных кислот. В состав природных жиров входят преимущественно неразветвленные жирные кислоты, содержащие четное число углерода, а также моно- и диглицериды (1-3 %), фосфолипиды, свободные жирные кислоты, стеарины и их эфиры и т.д. Жирнокислотный состав животных жиров представлен, в основном, олеиновой, линолевой, пальмитиновой и стеариновой кислотами. Около 75 % растительных жиров (масел) составляют глицериды трех кислот – пальмитиновой, олеиновой и линолевой. Большинство масел содержит от 4 до 7 главных и несколько сопутствующих (менее 5 % от суммы) жирных кислот. Жиры некоторых растений содержат специфические, характерные только для них, жирные кислоты. Триглицериды могут быть однокислотными и разнокислотными (смешанными). Однокислотные жиры (оливковое, касторовое масла) встречаются редко, подавляющее большинство жиров представляет собой смеси разнокислотных триглицеридов.

В водные объекты жиры поступают с хозяйственно-бытовыми сточными водами и сточными водами предприятий мясомолочной, консервной, рыбообрабатывающей, кожевенной промышленности, боен, жировперерабатывающих, шерстепрядильных фабрик, предприятий, выпускающих растительные масла, жирные кислоты, глицерин, мыла, жирозаменители и т.д. Значительное количество жиров образуется в процессе фотосинтеза, метаболизма растительных и животных организмов, их посмертном разложении.

Жиры в поверхностных водах находятся в растворенном, эмульгированном и сорбированном взвешенными веществами и донными отложениями состояниях. Концентрации жиров в природных водах могут колебаться от тысячных долей до единиц миллиграммов в кубическом дециметре воды. Попадая в водные объекты в повышенных концентрациях, жиры заметно ухудшают их кислородный режим, стимулируют развитие микрофлоры, в том числе патогенной, что негативно влияет на экологическое состояние водных объектов. Главными факторами, понижающими концентрацию жиров в воде, являются процессы ферментативного гидролиза и биохимического окисления [54]. Содержание жиров в природных водах не нормируется.

Жиры не обладают специфическими аналитическими группировками, что затрудняет их корректное определение. Чаще всего жиры определяют гравиметрическим или ИК-фотометрическим методами после экстракции подходящим растворителем и удаления последнего упариванием. Для учета концентрации нефтепродуктов часть экстракта пропускают через колонку с оксидом алюминия, измеряют концентрацию нефтепродуктов и по разности показаний первоначального и пропущенного через колонку экстракта рассчитывают концентрацию жиров [55]. При этом предполагается, что другие органические вещества из воды не экстрагируются, что не всегда верно. Более селективный метод определения жиров основан на их отделении от других веществ с использованием тонкослойной хроматографии и последующем количественном измерении ИК-фотометрическим методом [48].

17.2. РД 52.24.504. Массовая концентрация жиров в водах. Методика выполнения измерений ИК-фотометрическим методом

17.2.1. Область применения

17.2.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации жиров в природных и очищенных сточных водах в диапазоне от 0,10 до 0,60 мг/дм³ ИК-фотометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией жиров, превышающей 0,60 мг/дм³, допускается выполнение измерений после разбавления элюата четыреххлористым углеродом таким образом, чтобы массовая концентрация жиров в разбавленном элюате находилась в диапазоне от 0,040 до 0,060 мг/см³.

17.2.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

17.2.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

17.2.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата

измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 17.1.

Таблица 17.1

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации жиров X , мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,10 до 0,40 включ.	$0,16 \cdot X$	$0,24 \cdot X$	0,06	$0,05 + 0,38 \cdot X$
Св. 0,40 до 0,60 включ.	$0,16 \cdot X$	$0,24 \cdot X$	0,10	$0,05 + 0,38 \cdot X$

17.2.2.2. См. 15.3.2.2.

17.2.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

17.2.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

17.2.3.1.1. ИК-спектрофотометр или ИК-фотометр, обеспечивающий измерения при длине волны 3,42 мкм в кюветах с толщиной поглощающего слоя не менее 40 мм (спектрофотометр ИК-40 или фотометр, входящий в комплект анализаторов АН-2, КН-2, или аналогичный по характеристикам прибор).

17.2.3.1.2. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

17.2.3.1.3. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см³ – 7 шт.

17.2.3.1.4. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 2 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 2 шт.

17.2.3.1.5. Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

17.2.3.1.6. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

17.2.3.1.7. Цилиндр мерный исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 с притертой пробкой вместимостью 50 см³ – 1 шт.

17.2.3.1.8. Пробирки градуированные исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 14/23 по ГОСТ 1770-74 с притертыми стеклянными пробками вместимостью 10 см^3 – 10 шт.

17.2.3.1.9. Колбы типа Кн исполнения 1 со взаимозаменяемым конусом 14/23, ТХС по ГОСТ 25336-82 с притертыми стеклянными пробками вместимостью 50 см^3 – 6 шт.

17.2.3.1.10. Колбы типа Кн исполнения 1 со взаимозаменяемым конусом 29/32, ТХС по ГОСТ 25336-82 с притертыми стеклянными пробками вместимостью: 100 см^3 – 2 шт.; 500 см^3 – 1 шт.

17.2.3.1.11. Стаканы В-1 или В-2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью $5\text{-}10\text{ см}^3$ – 6 шт.

17.2.3.1.12. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см^3 – 1 шт.; 600 см^3 – 1 шт.; 1000 см^3 – 1 шт.

17.2.3.1.13. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

17.2.3.1.14. Воронки делительные ВД исполнения 1, 3, ХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 см^3 – 4 шт.

17.2.3.1.15. Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 6 шт.

17.2.3.1.16. Приспособление для нанесения незакрепленного тонкого слоя оксида алюминия (см. рисунок 11.1, часть 1).

17.2.3.1.17. Камера для хроматографирования или сосуда из стекла прямоугольной формы с размерами стенок: длина от 21 до 24 см, ширина от 19 до 21 см, высота стенок от 6 до 10 см, с притертой крышкой – 2 шт.

17.2.3.1.18. Пластины стеклянные размером 12 x 18 см – 3 шт.

17.2.3.1.19. Капилляры стеклянные с внутренним диаметром 0,2-0,3 мм – 6 шт.

17.2.3.1.20. Чашка выпарительная № 3 или № 4 по ГОСТ 9147-80 вместимостью $100\text{-}150\text{ см}^3$ – 1 шт.

17.2.3.1.21. Установка из стекла для перегонки растворителей, включающая перегонную колбу вместимостью 1000 см^3 с взаимозаменяемым конусом 29/32; ёлочный дефлегматор длиной не менее 25 см с взаимозаменяемыми конусами 14/23, 29/32; насадку типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 14/23; холодильник ХПТ длиной не менее 30 см с взаимозаменяемым конусом 14/23; алонж по ГОСТ 25336-82; термометр ртутный с диапазоном от $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ по ГОСТ 13646-68.

17.2.3.1.22. Эксикаторы исполнения 2, диаметром корпуса 190-250 мм по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

- 17.2.3.1.23. Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 – 6 шт.
- 17.2.3.1.24. Флаконы стеклянные с притертыми пробками для хранения экстрактов вместимостью 50 см³.
- 17.2.3.1.25. Посуда стеклянная с притертыми или корковыми, или пластиковыми пробками, обернутыми алюминиевой фольгой и двойным слоем тефлоновой пленки, для хранения проб вместимостью 0,5-1,0 дм³.
- 17.2.3.1.26. Слянки темного стекла для хранения растворителей вместимостью 1 дм³.
- 17.2.3.1.27. Сито с диаметром отверстий 0,1 мм.
- 17.2.3.1.28. Скальпель.
- 17.2.3.1.29. Шпатель по ГОСТ 9147-80.
- 17.2.3.1.30. Штатив для пробирок.
- 17.2.3.1.31. Штатив для делительных воронок.
- 17.2.3.1.32. Холодильник бытовой.
- 17.2.3.1.33. Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-82.
- 17.2.3.1.34. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.
- 17.2.3.1.35. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 17.2.3.1.

17.2.3.2. Реактивы и материалы

- 17.2.3.2.1. Тристеарин по ТУ 6-09-07-926-77, ч.
- 17.2.3.2.2. Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74, х.ч., или ТУ 6-09-3219-84, ос.ч.
- 17.2.3.2.3. Хлороформ (трихлорметан) по ГОСТ 20015-88, очищенный.
- 17.2.3.2.4. н-Гексан по ТУ 6-09-06-657-75, х.ч.
- 17.2.3.2.5. Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.
- 17.2.3.2.6. Натрий сернокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.
- 17.2.3.2.7. Оксид алюминия для хроматографии по ТУ 6-09-3916-75 или оксид алюминия активный по ГОСТ 8136-85, ч.д.а.
- 17.2.3.2.8. Кислота уксусная, ледяная по ГОСТ 61-75, ч.д.а.
- 17.2.3.2.9. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а..
- 17.2.3.2.10. Йод по ГОСТ 4159-79, ч.д.а.

17.2.3.2.11. Кальций хлорид обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч. (для эксикатора).

17.2.3.2.12. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

17.2.3.2.13. Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86, диаметром не более 6 см.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 17.2.3.2.

17.2.4. Метод измерений

Выполнение измерений основано на выделении жиров из воды двукратной экстракцией хлороформом, концентрировании и хроматографическом разделении экстракта в тонком слое оксида алюминия в системе подвижных растворителей гексан – четыреххлористый углерод – ледяная уксусная кислота. Жиры элюируют из соответствующей зоны оксида алюминия на пластинке четыреххлористым углеродом и в элюатах количественно определяют жиры по интенсивности поглощения С-Н связей метиленовых ($-\text{CH}_2-$) и метильных ($-\text{CH}_3-$) групп в инфракрасной области спектра ($\nu = 2926 \text{ см}^{-1}$ или $\lambda = 3,42 \text{ мкм}$).

17.2.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

17.2.5.2. См. 16.3.5.2.

17.2.5.3. См. 15.3.5.3.

17.2.5.4. Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

17.2.5.5. См. 15.3.5.6.

17.2.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее года и освоившие методику.

17.2.7. Условия выполнения измерений

См. 15.4.7.1.

17.2.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации жиров производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. При отборе должен быть исключен захват поверхностной пленки воды. Отобранные пробы, не фильтруя, помещают в стеклянную посуду, которая закрывается притертыми стеклянными или корковыми или пластиковыми (не резиновыми!) пробками, обернутыми алюминиевой фольгой и двойным слоем тонкой тефлоновой пленки. Пробу для определения жиров помещают в отдельную посуду и используют целиком. Объем отобранной пробы зависит от концентрации жиров в воде и должен составлять не менее $0,5 \text{ дм}^3$ для проб очищенных сточных вод и не менее 1 дм^3 для проб природных вод.

Экстракция пробы должна быть выполнена в течение 1 сут. после отбора. Если это невозможно, пробы консервируют, добавляя 5 см^3 четыреххлористого углерода или хлороформа на 1 дм^3 воды. Хранят законсервированные пробы в холодильнике две недели, экстракты в плотно закрытой посуде – до 2 мес.

17.2.9. Подготовка к выполнению измерений

17.2.9.1. Приготовление растворов и реактивов

17.2.9.1.1. Оксид алюминия

Оксид алюминия просеивают через сито и используют фракцию, прошедшую через сито (менее $0,1 \text{ мм}$). Хранят в колбе с притертой пробкой, помещенной в эксикатор, в течение месяца.

17.2.9.1.2. Углерод четыреххлористый

Проверяют чистоту каждой партии четыреххлористого углерода, выполняя измерение концентрации соединений, поглощающих в ИК-области, используя для сравнения очищенный четыреххлористый углерод. Если концентрация этих соединений превышает $0,01 \text{ мг/см}^3$, выполняют очистку четыреххлористого углерода следующим образом.

В делительную воронку вместимостью 1000 см^3 помещают 400 см^3 четыреххлористого углерода, добавляют 500 см^3 дистиллированной воды и встряхивают в течение 3 мин. Слой четыреххлористого

углерода сливают в колбу. Процедуру повторяют с новой порцией дистиллированной воды.

К промытому четыреххлористому углероду добавляют около 10 г безводного сульфата натрия, встряхивают и оставляют на 10 мин. Обезвоженный четыреххлористый углерод декантируют в перегонную колбу и перегоняют, отбирая фракцию с температурой кипения от 76,7 °С до 76,8 °С. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой до повышения значения холостого опыта.

17.2.9.1.3. Хлороформ

Проверяют чистоту каждой партии хлороформа, для чего 25 см³ хлороформа помешают в стакан вместимостью 50 см³ и оставляют в вытяжном шкафу при комнатной температуре для упаривания. После уменьшения объема хлороформа примерно до 2 см³ переносят его в стаканчик вместимостью 5-10 см³, ополаскивая стакан 0,5 см³ хлороформа, и оставляют до полного упаривания. Остаток после упаривания растворяют в 10 см³ четыреххлористого углерода и измеряют концентрацию соединений, поглощающих в ИК-области. Если концентрация этих соединений превышает 0,01 мг/см³, выполняют очистку хлороформа перегонкой, отбирая фракцию с температурой кипения 61,2 °С. Хранят хлороформ в склянке из темного стекла в темном месте.

17.2.9.1.4. Сульфат натрия (безводный)

Для удаления органических примесей сульфат натрия прокаливают при 400 °С в течение 8 ч. Хранят в эксикаторе 1 мес.

17.2.9.1.5. Тристеарин

Тристеарин очищают методом тонкослойной хроматографии. Для этого растворяют 80-100 мг тристеарина в 0,3-0,4 см³ четыреххлористого углерода или хлороформа и с помощью капилляра малыми порциями (0,01-0,02 см³) наносят на 4 сплошные хроматографические пластинки с оксидом алюминия на расстоянии 6-7 мм от края в виде рядом расположенных небольших пятен, образующих сплошные полосы шириной не более 2 мм.

После испарения растворителя помещают пластинки в хроматографическую камеру (см. 17.2.10.3) под углом 20°-30°. Когда фронт подвижной фазы достигнет верхнего края оксида алюминия, пластинку вынимают и, после испарения растворителя (через 5-10 мин), помещают в проявляющую камеру, предварительно насыщенную парами йода. Зону тристеарина, обнаруженную в виде коричневой полосы на пластинках при проявлении в парах йода ($R_f = 0,45-0,55$), после испарения последнего переносят в воронку с фильтром и элюируют

тристеарин с оксида алюминия 20-25 см³ четыреххлористого углерода, добавляя его небольшими порциями (не более 3 см³), в бюкс. Растворитель удаляют под тягой до получения постоянного значения массы бюкса с препаратом. Очищенный таким образом тристеарин используют для приготовления градуировочного раствора. Массовая доля основного вещества в полученном препарате не менее 98 %.

17.2.9.1.6. Дистиллированная вода, очищенная четыреххлористым углеродом

Дистиллированную воду экстрагируют в делительной воронке четыреххлористым углеродом из расчета 20 см³ растворителя на 1 дм³ воды. После расслоения фаз четыреххлористый углерод отбрасывают в специальную емкость для слива, а дистиллированную воду выливают в чистую склянку. Используется только свежечищенная дистиллированная вода.

17.2.9.2. Подготовка посуды для определения жиров

Посуду, используемую для приготовления растворов и выполнения измерений массовой концентрации жиров в пробах воды, промывают концентрированной серной кислотой, затем отмывают водопроводной водой и ополаскивают дистиллированной водой. Кислоту используют многократно.

Для проверки чистоты посуды на присутствие примесей, поглощающих в ИК-области, ее ополаскивают небольшими объемами четыреххлористого углерода (от 5 до 10 см³ в зависимости от размера посуды) и измеряют ИК-поглощение смыва. Концентрация поглощающих в ИК-области примесей при этом должна быть менее 0,01 мг/см³.

17.2.9.3. Подготовка хроматографической пластинки

На чисто вымытую стеклянную пластинку насыпают немного оксида алюминия и с помощью специального приспособления – валика (см. рисунок 11.1, часть 1) наносят 6 полос шириной 10 мм. Толщина слоя оксида алюминия должна составлять 1 мм.

Избыток оксида алюминия между полосами и по краям пластинки счищают скальпелем.

17.2.9.4. Подготовка подвижной фазы

В мерный цилиндр с притертой пробкой вместимостью 50 см³ добавляют 35 см³ гексана, 15 см³ четыреххлористого углерода, 1 см³ ле-

дьяной уксусной кислоты и перемешивают. Смесь готовят перед использованием.

17.2.9.5. Подготовка проявляющей камеры с йодом

В камеру (см. 17.2.3.1.17) помещают 1-2 г мелкокристаллического йода, распределив его равномерно по дну камеры, и оставляют не менее чем на 30 мин для насыщения ее парами йода.

17.2.9.6. Подготовка приборов

Включение, вывод на режим и настройку ИК-фотометра осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации.

17.2.9.7. Приготовление градуировочного раствора

17.2.9.7.1. Градуировочный (аттестованный) раствор АР-Ж с массовой концентрацией тристеарина $1,00 \text{ мг/см}^3$ готовят из очищенного тристеарина в соответствии с приложением В.8.

Раствор хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла в холодильнике не более 3 мес.

17.2.9.7.2. При отсутствии тристеарина допускается использовать бараний жир, по составу наиболее близкий к тристеарину. Очистка бараньего жира и приготовление аттестованного раствора выполняются аналогично очистке и приготовлению аттестованного раствора из тристеарина (см. 17.2.9.1.5 и приложение В.8).

17.2.9.8. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов градуированными пипетками вместимостью 1 см^3 и 5 см^3 вносят 0,50; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 см^3 градуировочного раствора с массовой концентрацией тристеарина $1,00 \text{ мг/см}^3$ в мерные колбы вместимостью 50 см^3 . Доводят объём в колбах до метки четыреххлористым углеродом и тщательно перемешивают. Массовые концентрации тристеарина в полученных градуировочных образцах равны, соответственно, 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,060 мг/см^3 .

Установление градуировочной зависимости (градуировку измерительного прибора) осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации применяемого ИК-фотометра с использованием одного или нескольких градуировочных образцов, приготовление которых описано выше.

Установление градуировочной зависимости проводят при замене измерительного прибора, при использовании новой партии четырех-

хлористого углерода, либо после длительного перерыва в работе (более 3-х месяцев).

17.2.9.9. Контроль стабильности градуировочной характеристики

17.2.9.9.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед анализом серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости согласно 17.2.9.8 (не менее 3 образцов).

17.2.9.9.2. См. 2.5.3, часть 1, и таблицу 17.2.

Таблица 17.2

Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации жиров в образцах при контроле стабильности градуировочной характеристики

Приписанное значение массовой концентрации жиров в образце C , мг/см ³	Допустимое расхождение d , мг/см ³
0,010	0,0024
0,020	0,0048
0,030	0,0072
0,040	0,0096
0,060	0,014

17.2.10. Выполнение измерений

17.2.10.1. Холостое измерение

Измерение массовой концентрации жиров в холостой пробе выполняют одновременно с анализом серии проб. Для этого берут 0,5-1,0 дм³ очищенной дистиллированной воды и обрабатывают ее, как описано в 17.2.10.2-17.2.10.4. Результат холостого измерения вычитают из результата анализа пробы. При высокой величине холостого определения (превышающей минимально определяемую концентрацию жиров) повторно проверяют на чистоту используемые реактивы, материалы, посуду, находят и устраняют причину загрязнения.

17.2.10.2. Экстракция

Пробу воды из транспортной склянки целиком переносят в делительную воронку соответствующей вместимости (не допускается отбор аликвоты пробы из склянки!). В склянку приливают хлороформ или четыреххлористый углерод с таким расчетом, чтобы его объем вместе с использованным для консервации пробы растворителем составил 15 см³.

Тщательно ополаскивают растворителем стенки склянки, в которой находилась проба, и переносят его в делительную воронку. Выполняют экстракцию, энергично встряхивая воронку в течение 3 мин. После расслоения фаз нижний слой (экстракт) сливают в колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см³. Оставшуюся в делительной воронке пробу воды повторно экстрагируют 10 см³ хлороформа или четыреххлористого углерода. Экстракты объединяют и подвергают обработке согласно 17.2.10.3 или оставляют на хранение в темном месте. После отделения экстракта измеряют объем пробы воды в воронке мерным цилиндром.

17.2.10.3. Выделение жиров методом тонкослойной хроматографии

Экстракт обезвоживают сульфатом натрия, добавляя его в колбу небольшими порциями при перемешивании содержимого стеклянной палочкой или встряхиванием. Добавление сульфата натрия прекращают после полного исчезновения эмульсии.

Обезвоженный экстракт переносят в стакан вместимостью 50 см³, трижды ополаскивают стенки колбы с сульфатом натрия небольшими порциями (около 2 см³) хлороформа или четыреххлористого углерода, которые присоединяют к основной порции экстракта. Экстракт оставляют в вытяжном шкафу при комнатной температуре для упаривания. После уменьшения объема экстракта примерно до 2 см³ количественно переносят его в стаканчик вместимостью 5-10 см³, обмывая стенки 0,5 см³ хлороформа или четыреххлористого углерода, и оставляют до полного упаривания. Остаток растворяют в 0,2 см³ хлороформа или четыреххлористого углерода, ополаскивая стенки стаканчика.

Подвижную фазу, подготовленную в соответствии с 17.2.9.4, наливают в хроматографическую камеру не менее, чем за 10 мин до начала хроматографирования и оставляют для насыщения камеры парами подвижной фазы.

Сконцентрированную пробу с помощью капилляра малыми порциями (по 0,01-0,02 см³) наносят на полосу с оксидом алюминия на расстоянии 6-7 мм от края хроматографической пластинки в виде пятна диаметром не более 2 мм. Пластинку помещают в хроматографическую камеру под углом от 20° до 30°.

Через 5 мин, когда фронт подвижной фазы достигнет верхнего края оксида алюминия, пластинку вынимают и, после испарения растворителя (через 5-10 мин), помещают в камеру, предварительно насыщенную парами йода. Жиры на пластинке образуют коричневые

пятна, имеющие величину $R_f = 0,45-0,55$. Границы пятна отмечают скальпелем.

Отмеченный участок оксида алюминия после исчезновения паров йода с помощью скальпеля счищают в воронку с бумажным фильтром. С помощью градуированной пипетки вместимостью 5 см^3 элюируют жиры с оксида алюминия небольшими (по $2-2,5 \text{ см}^3$) порциями четыреххлористого углерода в градуированную пробирку с притертой пробкой вместимостью 10 см^3 и доводят объем элюата жиров растворителем до $10,0 \text{ см}^3$.

17.2.10.4. Измерение

Помещают элюат жиров в кювету ИК-фотометра и производят измерение концентрации жиров в элюате в соответствии с руководством по эксплуатации конкретного прибора.

Если оптическая плотность элюата и соответственно концентрация жиров в нем выходит за пределы диапазона, в котором проводилась градуировка, разбавляют элюат и повторяют измерение. Разбавление элюатов следует проводить таким образом, чтобы концентрация жиров после разбавления находилась в пределах от $0,040$ до $0,060 \text{ мг/см}^3$.

17.2.10.5. Мешающие влияния

Выполнению измерений массовой концентрации жиров могут мешать липиды естественного происхождения, но поскольку их концентрации в водах значительно ниже концентраций жиров антропогенного происхождения, вкладом естественных липидов обычно пренебрегают.

17.2.11. Вычисление и оформление результатов измерений

17.2.11.1. Массовую концентрацию жиров в анализируемой пробе воды X , мг/дм^3 , находят по формуле

$$X = \frac{C \cdot V_1}{V} \cdot \eta, \quad (17.1)$$

где C – концентрация жиров в элюате, найденная по показаниям прибора или градуировочной зависимости, мг/см^3 (если прибор градуирован в мг/дм^3 , в формулу следует подставить величину $C/1000$);

V_1 – объем элюата, см^3 ;

V – объем пробы воды, дм^3 ;

η – степень разбавления элюата; если разбавление не проводилось, $\eta = 1$.

17.2.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{)}, \quad (17.2)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности измерений для данной массовой концентрации жиров (см. таблицу 17.1).

17.2.11.3. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

17.2.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

17.2.12.1. Общие положения

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

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

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

17.2.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

17.2.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

17.2.12.2.1. Для реализации контрольной процедуры в две чистые склянки (проверка на чистоту по 17.2.9.2) наливают по 0,50-1,0 дм³ анализируемой воды. В одну из склянок вводят добавку ацетонового раствора тристеарина, приготовленного из аттестованного раствора тристеарина АР-Ж (см. приложение В.8). Для приготовления ацетонового раствора отбирают 5,0 см³ раствора АР-Ж, переносят его в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки ацетоном и перемешивают. Массовая концентрация тристеарина в ацетоновом растворе составит 0,10 мг/см³.

Выполняют измерение массовой концентрации жиров в обеих склянках согласно разделу 17.2.10.

17.2.12.2.2. См. 2.5.2.5, часть 1.

17.2.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

18. Бор

18.1. Общая характеристика и методы определения

Бор относится к сравнительно распространенным элементам земной коры и встречается в составе ряда минералов и пород, которые являются естественным источником поступления соединений бора в природные воды. Бор в природе присутствует в виде кислородных соединений, в свободном виде он не встречается. К наиболее важным в промышленном отношении боросодержащим минералам относятся кернит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [56].

В зависимости от pH в природных водах бор может находиться в виде различных боратов (солей борной и полиборной кислоты) или же свободных орто- и метаборной кислот. Предполагается также образование растворимых органических и неорганических комплексных соединений бора. Учитывая разнообразие соединений бора в природных водах и трудность (а часто и невозможность) выявления преобладающего соединения, целесообразно результат химического анализа выражать в пересчете на элементарный бор. При необходимости полученный результат может быть пересчитан на любую форму.

Бор и его соединения достаточно широко используются в керамической, металлургической, химической промышленности, для производства полупроводников, гербицидов, бытовых детергентов, медицинских препаратов и др.

Содержание бора в незагрязненных поверхностных пресных водах, как правило, является низким (сотые, редко десятые доли миллиграмма в кубическом дециметре), однако может существенно повыситься в результате сброса сточных вод. В подземных минерализованных водах, а также морских водах концентрация бора может быть достаточно высокой и достигать единиц и даже десятков миллиграммов в кубическом дециметре.

Хотя бор в небольших количествах необходим для роста и развития живых организмов, высокие его концентрации (2 мг/дм^3 , а иногда и ниже) являются ядовитыми для многих растений, в том числе водных [50]. На животные организмы избыток бора также оказывает токсическое действие, негативно влияя на нервную систему, отравляя некоторые ферменты, витамины и гормоны. Повышенное содержание бора в питьевой воде ($2\text{-}6 \text{ мг/дм}^3$) приводит к нарушениям в углеводном обмене – изменению активности ферментов гликолитической це-

почки, понижению содержания сахара в крови, нарушению гликогенотической функции печени и другим поражениям [56].

Содержание бора в поверхностных водах нормируется. ПДК его неорганических соединений (за исключением боргидридов) в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения и хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет $0,5 \text{ мг/дм}^3$ в пересчете на бор [10, 9].

Для определения соединений бора в водах могут использоваться как сравнительно простые и доступные методы – титриметрический [56, 57], фотометрический [56, 50, 57-61], флюорометрический [62-64], так и методы, связанные с применением сложного оборудования, например, атомно-эмиссионный метод с возбуждением в индуктивно связанной плазме [56].

Титриметрические методики основаны на образовании с маннитом или другими многоатомными спиртами и сахарами комплексного соединения, обладающего более выраженными кислотными свойствами по сравнению с борной кислотой, которое может титроваться щелочью. Недостатком титриметрических методик является их низкая чувствительность, недостаточная в большинстве случаев для определения бора в природных водах.

Фотометрические методики более чувствительны. Они, как правило, основаны на образовании окрашенных комплексных соединений боратов с производными окси- или аминокантрахинонов, представителями которых являются ализарин, хинализарин, карминовая кислота и др. [50, 52, 58], либо с азокрасителями, например, Н-резорцином и азометином-Н (азометином-Аш) [57, 59-61]. Довольно широко для фотометрического определения бора используется также куркумин [56, 50, 52]. Недостатком методик с использованием производных кантрахинонов является то, что реакции протекают в среде концентрированных кислот (серной, уксусной или их смеси), поэтому требуется предварительное выпаривание пробы, что существенно ухудшает метрологические характеристики методик, повышает возможность загрязнения пробы бором из лабораторной посуды, оборудования, реактивов. Мешает определению и собственная довольно интенсивная окраска реагентов, а также присутствие фторидов.

Более приемлемым реагентом для определения бора в поверхностных водах является азометин-Аш (6-оксибензол-1'-азометин-1'-8-оксинафталин-3,6-дисульфокислота), реакция с которым протекает в водной среде в присутствии ацетатного буферного раствора. Схема реакции показана на рисунке 18.1. В настоящем руководстве приве-

дена методика, основанная именно на этом принципе.

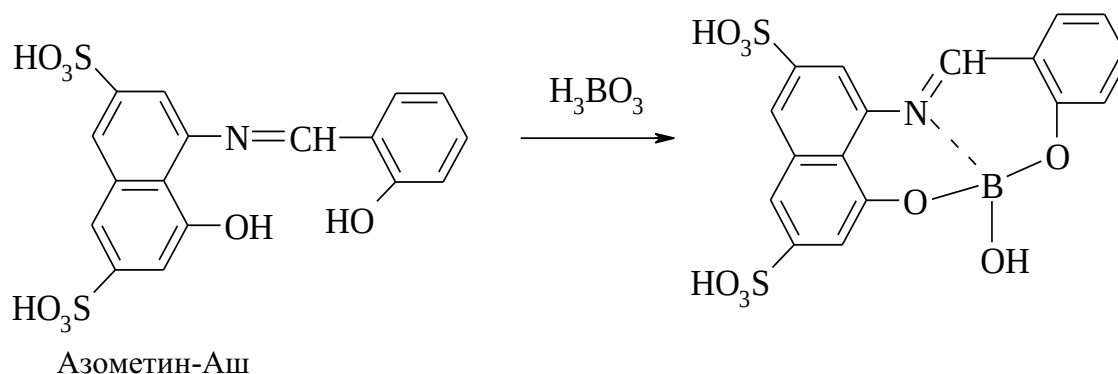


Рис.18.1. Схема реакции

Аналогичная методика представлена в международном стандарте ИСО 9390 [65]. Примерный вид градуировочной зависимости при определении бора с азометином-Аш приведен на рисунке 18.2.

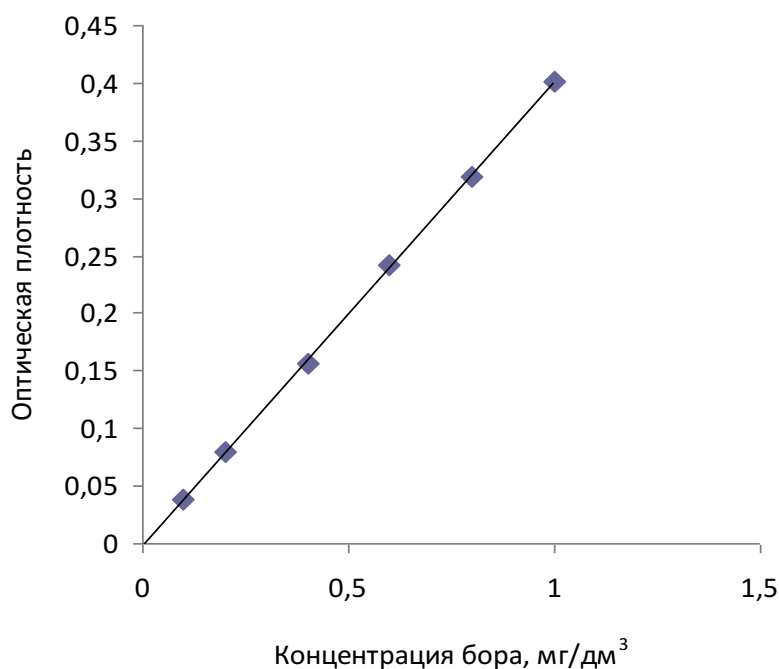


Рис. 18.2. Градуировочная зависимость для определения бора с азометином-Аш ($\lambda = 412$ нм, кювета 1 см)

Флюориметрические методики, хотя и являются весьма чувствительными, из-за худшей воспроизводимости, большей вероятности появления случайных ошибок не обладают явными преимуществами по сравнению с фотометрическим определением боратов с азометином-Аш.

18.2. РД 52.24.389. Массовая концентрация бора в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с азометином-Аш

18.2.1. Область применения

18.2.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации неорганических соединений бора (боратов, полиборатов, борной и метаборной кислот) в природных и очищенных сточных водах в диапазоне от 0,10 до 1,00 мг/дм³ в пересчете на бор фотометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией бора, превышающей 1,00 мг/дм³, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация бора в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 0,10 до 1,00 мг/дм³.

18.2.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

18.2.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

18.2.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 18.1.

Таблица 18.1

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации бора X , мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,10 до 0,25 включ.	0,01	0,02	0,02	0,05
Св. 0,25 до 1,00 включ.	0,02	0,03	0,04	0,08

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией бора свыше $1,00 \text{ мг/дм}^3$ после соответствующего разбавления границы погрешности измерения массовой концентрации бора в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (18.1)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации бора в разбавленной пробе, найденный по таблице 18.1;

η – степень разбавления.

Предел обнаружения бора фотометрическим методом равен $0,05 \text{ мг/дм}^3$.

18.2.2.2. См. 15.3.2.2.

18.2.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

18.2.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

18.2.3.1.1. Спектрофотометр или фотометр любого типа (СФ-46, СФ-56, КФК-3, КФК-2 и др.).

18.2.3.1.2. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 53228-2008.

18.2.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 53228-2008 с наибольшими пределами взвешивания 200 г и 1000 г.

18.2.3.1.4. pH-метр или иономер любого типа (pH-150, pH-155, Экотест-2000, Анион-410 и др.) с измерительным стеклянным и хлор-серебряным вспомогательным электродами.

18.2.3.1.5. ГСО состава водных растворов бора ГСО 7337-96.

18.2.3.1.6. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см^3 – 8 шт.; 250 см^3 – 2 шт.

18.2.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 5 см^3 – 2 шт.; 10 см^3 – 3 шт.

18.2.3.1.8. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см^3 – 2 шт.; 10 см^3 – 1 шт.; 25 см^3 – 4 шт.

18.2.3.1.9. Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 исполнения 1 вместимостью 500 см^3 – 1 шт.; исполнения 1, 3 вместимостью: 25 см^3 – 2 шт.; 50 см^3 – 2 шт.; 100 см^3 – 2 шт.; 250 см^3 – 1 шт.; 1000 см^3 – 1 шт.

18.2.3.1.10. Колбы конические или плоскодонные, тип Кн или П,

исполнения 1, 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 с пластмассовыми пробками вместимостью: 50 см³ – 8 шт.; 100 см³ – 8 шт.

18.2.3.1.11. Стаканы, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 3 шт.; 1000 см³ – 1 шт.; 2000 см³ – 1 шт.

18.2.3.1.12. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82 СВ-19/9 – 1 шт.; СВ-24/10 – 2 шт.; СВ-34/12 – 1 шт.

18.2.3.1.13. Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 1 шт.; 56 мм – 1 шт.; 75 мм – 1 шт.

18.2.3.1.14. Воронки фильтрующие с пористой пластиной, ТХС по ГОСТ 25336-82 ВФ-1-40-ПОР 160 – 1 шт.; ВФ-1-90-ПОР 250 – 1 шт.

18.2.3.1.15. Колба с тубусом (колба Бунзена) исполнения 1 или 2 вместимостью 500 или 1000 см³ по ГОСТ 25336-82 с резиновой пробкой.

18.2.3.1.16. Палочка стеклянная по ГОСТ 27460-87 диаметром 6-7 мм.

18.2.3.1.17. Шпатели.

18.2.3.1.18. Посуда стеклянная для хранения растворов вместимостью 100, 250, 500 и 1000 см³.

18.2.3.1.19. Посуда полиэтиленовая или полипропиленовая для хранения проб воды и растворов вместимостью 100, 250, 500 и 1000 см³.

18.2.3.1.20. Насос вакуумный лабораторный любого типа.

18.2.3.1.21. Электроплитка с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

18.2.3.1.22. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 18.2.3.1.

18.2.3.2. Реактивы и материалы

18.2.3.2.1. Кислота борная по ГОСТ 9656-75, х.ч. (при отсутствии ГСО).

18.2.3.2.2. Азотетин-Аш, ч., или 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты моноватриевая соль (Аш-кислоты моноватриевая соль) по ТУ 6-09-05-620-77, ч. и о-оксибензальдегид (салициловый альдегид) импортный, ч.д.а., с содержанием основного вещества не менее 98%.

18.2.3.2.3. Этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевая соль, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73, ч.д.а.

18.2.3.2.4. Аммоний уксуснокислый (ацетат аммония) по ГОСТ 3117-78, ч.д.а. или аммиак водный концентрированный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а. и уксусная кислота по ГОСТ 61-75, ч.д.а.

18.2.3.2.5. Кислота лимонная по ГОСТ 3652-69, х.ч.

18.2.3.2.6. Кислота аскорбиновая фармакопейная по ФС 42-2668-95.

18.2.3.2.7. Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552-80, ч.д.а.

18.2.3.2.8. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а.

18.2.3.2.9. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

18.2.3.2.10. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.

18.2.3.2.11. Катионит сильнокислотный КУ-2-8 чС по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

18.2.3.2.12. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

18.2.3.2.13. Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

18.2.3.2.14. Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 18.2.3.2.

18.2.3.3. Дополнительное оборудование и реактивы для синтеза азометина-Аш

18.2.3.3.1. Термометры лабораторные по ГОСТ 29224-91 с диапазоном температур от 0 °С до 100 °С и от 0 °С до 250 °С.

18.2.3.3.2. Мешалка с электроприводом и стеклянной насадкой любого типа.

18.2.3.3.3. Колба двугорлая круглодонная КГУ-2 исполнения 1, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 см³ – 1 шт.

18.2.3.3.4. Колба круглодонная для перегонки КП (колба Вюрца) исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см³ – 1 шт.

18.2.3.3.5. Пробирка с притертой пробкой, тип П 4, ХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 5-10 см³ – 1 шт.

18.2.3.3.6. Калия гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80 или импортный, ч.д.а.

- 18.2.3.3.7. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.
18.2.3.3.8. Диэтиловый эфир (для наркоза).
18.2.3.3.9. Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" по ТУ 6-09-1678-76.

18.2.4. Метод измерений

Выполнение измерений основано на способности боратов и борных кислот в аммонийно-ацетатном буферном растворе образовывать растворимый комплекс желтого цвета с азометином-Аш, продуктом конденсации салицилового альдегида с 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислотой (Аш-кислотой). Максимум оптической плотности образующегося соединения наблюдается в диапазоне длин волн от 400 до 420 нм.

18.2.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

18.2.5.2. См. 16.3.5.2.

18.2.5.3. См. 15.3.5.3.

18.2.5.4. Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

18.2.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но имеющие стаж работы не менее года, освоившие методику. Проведение синтеза азометина-Аш могут выполнять только лица, имеющие профессиональное образование.

18.2.7. Условия выполнения измерений

См. 15.4.7.

18.2.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации бора производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 10 мин в дистиллированной воде. Допустимо использование бумажных фильтров «синяя лента», промытых дистиллированной водой. Первые порции фильтрата отбрасывают. Объем отбираемой пробы не менее 100 см³.

Пробы не консервируют, хранят в полиэтиленовой посуде не более месяца.

18.2.9. Подготовка к выполнению измерений

18.2.9.1. Приготовление растворов и реактивов

18.2.9.1.1. Буферный раствор, pH 5,9±0,1

Вариант 1. В стакане вместимостью 1000 см³ взвешивают 250 г ацетата аммония и растворяют его в 250 см³ дистиллированной воды. Добавляют 1 г лимонной кислоты, 1 г трилона Б, 5 см³ ортофосфорной кислоты и 80 см³ раствора серной кислоты (1:4). Содержимое стакана тщательно перемешивают, при необходимости слегка подогревают до полного растворения.

Вариант 2. В стакан вместимостью 1000 см³ приливают 190 см³ уксусной кислоты, 360 см³ концентрированного раствора аммиака, добавляют 1 г лимонной кислоты, 1 г трилона Б, 5 см³ ортофосфорной кислоты и 80 см³ раствора серной кислоты (1:4). Содержимое стакана тщательно перемешивают.

pH раствора в обоих случаях контролируют по pH-метру и при необходимости доводят его до величины 5,9±0,1 с помощью растворов аммиака или гидроксида натрия, либо серной кислоты. Хранят раствор в полиэтиленовой посуде не более 3 мес.

18.2.9.1.2. Основной раствор азометина-Аш

Взвешивают 0,60 г азометина-Аш и 2,0 г аскорбиновой кислоты и растворяют их в мерной колбе вместимостью 100 см³ в горячей дистиллированной воде, охлаждают и доводят раствор до метки. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в холодильнике не более 5 дней.

При отсутствии готового препарата азометина-Аш, его синтези-

руют в соответствии с приложением F из Аш-кислоты и салицилового альдегида.

18.2.9.1.3. Рабочий раствор азометина-Аш

Смешивают равные объёмы основного раствора азометина-Аш и буферного раствора с рН 5,9. Рабочий раствор используют в день приготовления. В течение дня хранят в холодильнике в полиэтиленовой посуде.

18.2.9.1.4. Раствор серной кислоты 1:4

В стакан вместимостью 600 см³ помещают 200 см³ дистиллированной воды, отбирают цилиндром 50 см³ концентрированной серной кислоты, осторожно при перемешивании приливают её к дистиллированной воде. Раствор устойчив.

18.2.9.1.5. Раствор аскорбиновой кислоты

Растворяют 1,0 г аскорбиновой кислоты в 100 см³ дистиллированной воды. Хранят в темноте не более недели.

18.2.9.1.6. Буферный раствор для учёта цветности воды

Смешивают равные объёмы растворов аскорбиновой кислоты (18.2.9.1.5) и буферного раствора с рН 5,9. Используют в день приготовления.

18.2.9.1.7. Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм³

В стакан вместимостью 600 см³ приливают 330 см³ дистиллированной воды, добавляют 170 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой склянке.

18.2.9.1.8. Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм³

В 920 см³ дистиллированной воды растворяют 84 см³ концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив.

18.2.9.1.9. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

Помещают 40 г гидроксида натрия в стакан вместимостью 2000 см³ и растворяют в 1000 см³ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

18.2.9.1.10. Подготовка катионита в Н⁺-форме

Подготовка катионита в Н⁺-форме приведена в приложении П.1 (часть 1).

18.2.9.2. Приготовление градуировочных растворов

18.2.9.2.1. Градуировочный раствор готовят из ГСО с массовой концентрацией бора 1,00 мг/см³.

Для приготовления градуировочного раствора отбирают 5,0 см³ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³. До-

водят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация бора в градуировочном растворе составляет $20,0 \text{ мг/дм}^3$ (если концентрация бора в ГСО не равна точно $1,00 \text{ мг/см}^3$, рассчитывают массовую концентрацию бора в градуировочном растворе в соответствии с концентрацией конкретного образца). Раствор хранят в плотно закрытом полиэтиленовом флаконе не более 1 мес.

18.2.9.2.2. При отсутствии ГСО для приготовления градуировочного раствора допускается использовать аттестованный раствор бора, приготовленный из борной кислоты. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении В.9.

18.2.9.3. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 100 см^3 градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 вносят $0,50$; $1,0$; $2,0$; $3,0$; $4,0$ и $5,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией бора $20,0 \text{ мг/дм}^3$, доводят объем растворов до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовые концентрации бора в полученных образцах равны соответственно $0,10$; $0,20$; $0,40$; $0,60$; $0,80$ и $1,0 \text{ мг/дм}^3$. Пипеткой отбирают дважды по 25 см^3 каждого образца и переносят их в сухие конические или плоскодонные колбы вместимостью 50 - 100 см^3 . В каждую колбу добавляют пипеткой по 10 см^3 рабочего раствора азометина-Аш, перемешивают и оставляют стоять в темноте 2 ч. Оптическую плотность полученных растворов измеряют при длине волны максимума поглощения в диапазоне от 400 до 420 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды.

Одновременно выполняют холостой опыт, используя 25 см^3 дистиллированной воды. Среднюю оптическую плотность холостого опыта вычитают из средней оптической плотности градуировочных образцов.

Если измерение оптической плотности проводится на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра, то для каждой новой партии азометина-Аш следует подобрать оптимальную длину волны, при которой разница оптической плотности пробы и холостого опыта наибольшая. Для разных партий реактива это значение может колебаться в пределах нескольких нанометров. В дальнейшем все измерения для данной партии азометина-Аш проводят при выбранной длине волны.

Градуировочную зависимость оптической плотности от массовой концентрации бора в градуировочных образцах рассчитывают методом наименьших квадратов. Градуировочные зависимости устанавливают при использовании новой партии азометина-Аш, либо при замене измерительного прибора.

18.2.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

18.2.9.4.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при замене основного раствора азометина-Аш и буферного раствора. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 18.2.9.3 (не менее 3-х).

18.2.9.4.2. См. 2.5.3, часть 1.

18.2.10. Выполнение измерений

18.2.10.1. Выполнение измерений при отсутствии мешающих влияний

18.2.10.1.1. Отмеривают пипеткой две аликвоты по 25 см³ тщательно перемешанной отфильтрованной пробы воды и помещают их в сухие конические или плоскодонные колбы вместимостью 50-100 см³. В каждую колбу добавляют пипеткой по 10 см³ рабочего раствора азометина-Аш, перемешивают и оставляют стоять в темноте 2 ч. Оптическую плотность полученных растворов измеряют при оптимальной длине волны в диапазоне от 400 до 420 нм (см. 18.2.9.3) в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды.

Одновременно выполняют два параллельных измерения оптической плотности холостых проб, в качестве которых используют 25 см³ дистиллированной воды. Среднюю оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

18.2.10.1.2. Если оптическая плотность пробы превышает оптическую плотность градуировочного образца с массовой концентрацией бора 1,0 мг/дм³, следует провести повторное измерение, предварительно разбавив исходную пробу. Для этого отбирают пипеткой аликвоту анализируемой воды, помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Аликвоту пробы для разбавления выбирают таким образом,

чтобы массовая концентрация бора в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 0,5 до 1,0 мг/дм³.

18.2.10.2. Устранение мешающих влияний

18.2.10.2.1. Если анализируемая вода окрашена, следует ввести поправку на цветность. Для этого к 25 см³ анализируемой воды добавляют 10 см³ буферного раствора для учета цветности воды, через два часа измеряют оптическую плотность полученного раствора относительно дистиллированной воды и вычитают ее из оптической плотности пробы.

18.2.10.2.2. Для устранения мешающего влияния жесткости (более 10 °Ж) или высокого содержания металлов (более 10 мг/дм³) пробу предварительно катионируют. Для этого отвешивают 9-10 г влажного катионита и переносят его в коническую колбу вместимостью 100 см³. Приливают 20-25 см³ анализируемой воды, ополаскивают катионит и сливают воду как можно полнее. Добавляют новую порцию воды (около 80 см³) и оставляют на 15 мин, периодически перемешивая пробу. Через 15 мин пипеткой отбирают 25 см³ катионированной воды и проводят определение бора, как описано в 18.2.10.1.

18.2.11. Вычисление и оформление результатов измерений

18.2.11.1. Массовую концентрацию бора в анализируемой пробе воды X , мг/дм³, находят по градуировочной зависимости.

Если проводилось измерение массовой концентрации бора в разбавленной пробе, полученную величину умножают на степень разбавления η , равную $100/V$, где V – аликвота анализируемой пробы воды, отобранная для разбавления, см³.

18.2.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (18.2)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r_n (2,77 \cdot \sigma_r)$; при превышении предела повторяемости поступают согласно 18.2.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации бора (таблица 18.1).

18.2.11.3. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

18.2.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

18.2.12.1. Общие положения

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

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

18.2.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

18.2.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

См. 2.5.2.1, часть 1.

18.2.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5, часть 1.

18.2.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

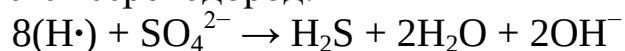
См. 4.3.2.13, часть 1.

19. Сероводород и сульфиды

19.1. Общая характеристика

Сероводород и сульфиды в природных водах являются продуктами восстановительных процессов, протекающих при биохимическом разложении органических веществ как естественного происхождения, так и поступающих со сточными водами химической, целлюлозно-бумажной и пищевой промышленности, хозяйственно-бытовыми стоками и т.д. Наиболее интенсивно эти процессы протекают в подземных водах, донных отложениях, придонных слоях водных объектов, а также в зоне гипolimниона водоёмов, характеризующихся слабым перемешиванием, в условиях дефицита кислорода.

Сульфатредукция является одной из наиболее существенных причин появления сульфидов в воде и донных отложениях [16, 50]. Только сульфатредуцирующие бактерии способны использовать сульфат как конечный акцептор водорода при анаэробном дыхании. Побочным продуктом такого восстановления сульфата (или сульфатного дыхания) является сероводород:



В качестве донора водорода сульфатредуцирующие бактерии используют главным образом органические кислоты, спирты и молекулярный водород. Основную массу выделяющегося в природе сероводорода следует считать конечным продуктом сульфатного дыхания. Загрязненные воды могут содержать от 10^4 до 10^6 сульфатредуцирующих бактерий в 1 см^3 воды, а сероводородный ил – до 10^7 бактерий в 1 см^3 ила [16].

Непосредственно сульфиды могут поступать со сточными водами металлургической, нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей и химической промышленности.

Сероводород относится к неустойчивым компонентам. Его концентрация в природных водах быстро уменьшается за счет окисления растворенным кислородом и биохимических процессов. В результате окисления сероводорода образуется элементарная сера и сульфаты. Интенсивность процесса окисления сероводорода может достигать $0,5 \text{ г/дм}^3$ в сутки [48].

Сероводород находится в водах в виде недиссоциированных молекул H_2S , ионов гидросульфида HS^- и, весьма редко, сульфидов S^{2-} (при $\text{pH} > 10$). Количественные соотношения между указанными формами приведены в таблице 19.1. Соотношение определяется,

главным образом, величиной рН воды, в меньшей степени влияют температура и минерализация.

Наличие сероводорода и сульфидов в водах служит показателем сильного загрязнения водного объекта органическими веществами. Высокая токсичность сероводорода, а также дурной запах, который резко ухудшает органолептические свойства воды, делают ее непригодной для питьевого водоснабжения и других технических и хозяйственных целей. Появление сероводорода и сульфидов в придонных слоях водного объекта обычно служит признаком острого дефицита кислорода и развития заморных явлений. Содержание их в водах нормируется,

однако нормативы для этих показателей довольно часто меняются. Например, для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования в 2007 г. установлена ПДК сульфидов и сероводорода (по H_2S) $0,05 \text{ мг/дм}^3$ [11], в то время как в 2003 г. она составляла $0,003 \text{ мг/дм}^3$ [10]. ПДК для водных объектов рыбохозяйственного значения составляет $0,005 \text{ мг/дм}^3$ (для олиготрофных водоемов – $0,0005 \text{ мг/дм}^3$) в пересчете на S^{2-} [9].

Таблица 19.1
Мольные доли, %, сероводорода, гидросульфидов и сульфидов в воде в зависимости от рН при температуре 25°C и минерализации $0,5 \text{ г/дм}^3$

рН	Мольная доля, %		
	H_2S	HS^-	S^{2-}
5,5	96,5	3,5	-
6,0	89,8	10,2	-
6,5	73,6	26,4	-
7,0	46,9	53,1	-
7,5	21,8	78,2	-
8,0	8,1	91,9	-
8,5	2,7	97,3	-
9,0	0,9	99,1	-
9,5	0,3	99,6	0,1
10,0	0,1	99,6	0,3
10,5	-	98,9	1,1
11,0	-	96,8	3,2

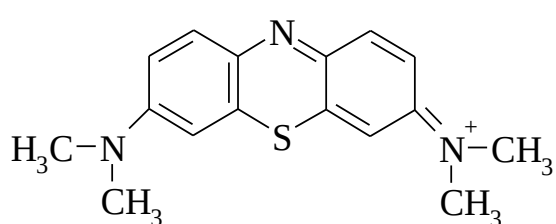
19.2. Методы определения

Для определения сероводорода и сульфидов в водах предложено довольно большое количество методик – от сравнительно простых и доступных титриметрических [50, 57-69], фотометрических [50, 52-65], флюорометрических [71], потенциометрических [69, 72-76] до более сложных атомно-абсорбционных [77] и газохроматографических [78]. Однако, несмотря на такое разнообразие методик, на практике в основном используют титриметрические и фотометрические методики.

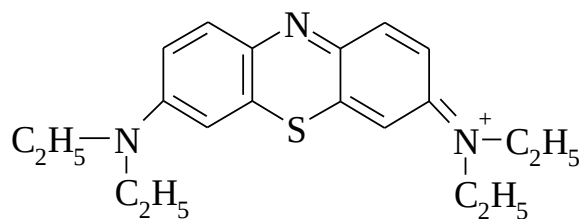
Титриметрические методики преимущественно основаны на разных вариантах иодометрического титрования. Недостатком, существ-

венно ограничивающим применимость этих методик для анализа природных вод, является их низкая чувствительность (минимально определяемая концентрация превышает 1 мг/дм³), а также недостаточная селективность при определении малых количеств сульфидов, поэтому их чаще используют в анализе сточных вод. Для повышения чувствительности и селективности иодометрического определения может быть использовано предварительное отделение и концентрирование сероводорода и сульфидов путем осаждения солями кадмия или цинка в виде труднорастворимых соединений или отгонка сероводорода из подкисленной пробы, но этого все же недостаточно для надежного их определения на уровне долей миллиграмма в кубическом дециметре.

Для фотометрического определения сероводорода и сульфидов наибольшее распространение получили методики, основанные на образовании интенсивно окрашенных тиазиновых красителей при взаимодействии сероводорода с N,N-диметил-*n*-фенилендиамином или N,N-диэтил-*n*-фенилендиамином в кислой среде в присутствии солей железа. В первом случае в результате реакции получается метиленовый синий (I), во втором – тиазиновый синий (II).



I



II

Эти реакции весьма специфичны, получающиеся красители имеют высокий коэффициент молярного погашения, поэтому методики очень чувствительны. Наибольшее распространение в качестве реагента получил N,N-диметил-*n*-фенилендиамин. В этом случае предел обнаружения сероводорода и сульфидов при прямом фотометрическом определении составляет от 20 до 50 мкг/дм³ в зависимости от конкретных условий определения. При использовании концентрирования предел обнаружения можно снизить до 1-2 мкг/дм³.

Сероводород и сульфиды относятся к крайне неустойчивым соединениям, они быстро окисляются даже такими слабыми окислителями, как кислород воздуха. По этой причине при определении их любым методом должен быть минимизирован контакт пробы с атмосферой, для чего используются разные приемы, например, отбор проб

сифоном с отбрасыванием части пробы, контактировавшей с воздухом. При необходимости удаления взвешенных веществ используют их соосаждение с гидроксидом алюминия в закрытом сосуде, а если требуется фильтрование, то его проводят только под давлением в токе инертного газа.

Пробы воды для определения сероводорода и сульфидов недопустимо хранить в натуральном виде даже без доступа воздуха. Немедленно после отбора пробы должна быть выполнена их предварительная обработка – консервация солями кадмия или цинка, либо фиксация путем перевода в окрашенное соединение. Методики, которые не учитывают специфические свойства сероводорода и сульфидов, нельзя считать пригодными для анализа природных вод.

Из-за неустойчивости сероводорода и сульфидов самой большой проблемой при использовании фотометрических методик является получение точных градуировочных растворов. Обычно стандартизация раствора сульфида проводится с использованием иодометрического титрования, однако присутствие в растворе других восстановителей (например, сульфитов, полисульфидов, которые могут образоваться при хранении стандартного раствора) может привести к весьма значительным погрешностям в определении концентрации сульфидов. При этом градуировочные зависимости бывают занижены в большей или меньшей степени, а результаты определения сероводорода и сульфидов, соответственно, завышены. В методике, приведенной в разделе 19.3, даны различные варианты приготовления градуировочных растворов, которые позволяют избежать неверных результатов, а в приложении G показан примерный вид градуировочных зависимостей, которые должны получаться при использовании фотометров как с непрерывной разверткой спектра, так и со светофильтрами, выделяющими определенную область спектра.

В меньшей степени на практике распространено определение сероводорода и сульфидов с использованием сульфидселективных электродов на основе кристаллов сульфида серебра, которое может быть реализовано в двух вариантах – прямая потенциометрия (ионометрия) и потенциометрическое титрование. Поскольку сульфидселективные электроды реагируют только на ионы S^{2-} , определение проводится в щелочной среде в присутствии специального буферного раствора, препятствующего окислению сульфидов. Этот буферный раствор обычно включает аскорбиновую кислоту, которая в щелочной среде окисляется кислородом легче, чем сульфид-ионы. Для прямого потенциометрического определения сульфидов так же, как и для фо-

тометрического определения, важно иметь точный раствор сульфида для градуировки прибора, в то время как при потенциометрическом титровании титрант можно стандартизовать по другому, более устойчивому веществу. Более широкому распространению потенциометрических методик в анализе природных вод препятствует их недостаточная чувствительность и частые, не всегда предсказуемые, мешающие влияния со стороны матрицы анализируемых проб воды. Как правило, эти методики используют при полевых исследованиях или в качестве датчиков автоматических анализаторов при анализе сточных вод.

19.3. РД 52.24.450. Массовая концентрация сероводорода и сульфидов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом

19.3.1. Область применения

19.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации сероводорода и растворимых в воде или кислоте сульфидов в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 2 мкг/дм³ до 4000 мкг/дм³ (в пересчете на сероводород).

При анализе проб воды с массовой концентрацией сероводорода и сульфидов, превышающей 4000 мкг/дм³, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой.

19.3.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

19.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 19.2.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией сероводорода и сульфидов свыше 4000 мкг/дм³ после соответствующего разбавления границы погрешности измерений массовой концен-

трации сероводорода и сульфидов в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (19.1)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации сероводорода и сульфидов в разбавленной пробе, рассчитанный по зависимости, приведенной в таблице 19.2;

η – степень разбавления.

Таблица 19.2

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовых концентраций сероводорода и сульфидов X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
Экстракционно-фотометрическое измерение				
От 2 до 80 вкл.	$0,3 + 0,02 \cdot X$	$0,4 + 0,04 \cdot X$	$0,3 + 0,03 \cdot X$	$1 + 0,084 \cdot X$
Фотометрическое измерение				
От 50 до 4000 вкл.	$3 + 0,01 \cdot X$	$5 + 0,02 \cdot X$	$4 + 0,02 \cdot X$	$12 + 0,048 \cdot X$

Предел обнаружения сероводорода и сульфидов экстракционно-фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиаминном равен 1 мкг/дм³, фотометрическим методом – 20 мкг/дм³.

19.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

19.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

19.3.3.1.1. Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др.).

19.3.3.1.2. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

19.3.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

19.3.3.1.4. Государственные стандартные образцы состава водных растворов сульфид-ионов ГСО 7861-2000, ГСО 7970-2001 (далее – ГСО).

19.3.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а

по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 3 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 9 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

19.3.3.1.6. Бюретка 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью 25 см³.

19.3.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 7 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 10 шт.; 10 см³ – 1 шт.

19.3.3.1.8. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 3 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 20 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.

19.3.3.1.9. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 2 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

19.3.3.1.10. Пробирки градуированные исполнения 1 (конические) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 2 шт.

19.3.3.1.11. Пробирки градуированные исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 14/23 со стеклянными и полиэтиленовыми пробками, ХС по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 5 см³ – 7 шт.; 15 см³ – 7 шт.

19.3.3.1.12. Колба коническая Кн исполнения 2, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 3000-5000 см³ с пробкой из силиконовой резины.

19.3.3.1.13. Воронки делительные ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 см³ – 4 шт.

19.3.3.1.14. Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 7 шт.; 56 мм – 1 шт.

19.3.3.1.15. Стаканы, тип В исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 150 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 2 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

19.3.3.1.16. Установка из стекла группы ТС для перегонки хлороформа (круглодонная колба типа К-1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³, дефлегматор длиной 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82; термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23, длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по ТУ 25-2021.007-88; водяная баня.

19.3.3.1.17. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 5 шт.

19.3.3.1.18. Склянка с тубусом исполнения 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 0,5 дм³ с пробкой из силиконовой резины.

19.3.3.1.19. Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 – 6 шт.

19.3.3.1.20. Склянка С2Г исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 0,5 дм³.

19.3.3.1.21. Водоструйный насос по ГОСТ 25336-82.

19.3.3.1.22. Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

19.3.3.1.23. Шпатель.

19.3.3.1.24. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) с завинчивающимися пробками вместимостью 500 см³ для хранения растворов.

19.3.3.1.25. Склянки для хранения растворов из светлого и темного стекла вместимостью 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³ с притертыми или завинчивающимися пробками с плотным полиэтиленовым вкладышем.

19.3.3.1.26. Склянки реактивные с притертыми или завинчивающимися пробками с плотным полиэтиленовым вкладышем вместимостью около 500 см³, калиброванные с точностью ± 5 см³.

19.3.3.1.27. Склянки для отбора проб вместимостью 1000 см³ с притертыми или завинчивающимися пробками.

19.3.3.1.28. Резиновые, силиконовые и стеклянные трубки диаметром 5-6 мм.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 19.3.3.1.

19.3.3.2. Реактивы и материалы

19.3.3.2.1. Натрий сернистый, 9-водный (сульфид натрия) по ГОСТ 2053-77, ч.д.а. (допускается квалификация ч.), или марганец сернистый (сульфид марганца (II)) по ТУ 6-09-01-251-85, ч., или магний сернистый (сульфид магния) по ТУ 6-09-03-39-75, ч., или цинк сернистый (сульфид цинка) по ТУ 6-09-4891-80, х.ч., или тиацетамид (амид тиауксусной кислоты) по ТУ 6-09-4000-75, ч.

19.3.3.2.2. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

19.3.3.2.3. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

19.3.3.2.4. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

19.3.3.2.5. Железо хлорное, 6-водное (хлорид железа (III)) по ГОСТ 4147-74, ч.д.а.

19.3.3.2.6. Алюминий хлористый, 6-водный (хлорид алюминия) по ГОСТ 3759-75, ч.д.а., или алюминий сернокислый, 18-водный (сульфат алюминия) по ГОСТ 3758-75, х.ч.

19.3.3.2.7. Кадмий уксуснокислый, 2-водный (ацетат кадмия) по ГОСТ 5824-79, ч.д.а.

19.3.3.2.8. Триэтаноламин по ТУ 6-09-2448-72, ч.

19.3.3.2.9. Натрий лимоннокислый трёхзамещенный, 5,5-водный (цитрат натрия) по ГОСТ 22280-76, ч.д.а.

19.3.3.2.10. Калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч., или калий двуххромовокислый, стандарт-титр 0,1 моль/дм³ количества вещества эквивалента (КВЭ) по ТУ 2642-001-3381-3273-97.

19.3.3.2.11. Калий иодистый (иодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а.

19.3.3.2.12. Натрий серноватистокислый, 5-водный (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а., или натрий серноватистокислый, стандарт-титр 0,1 моль/дм³ КВЭ по ТУ 2642-001-3381-3273-97.

19.3.3.2.13. Йод кристаллический по ГОСТ 4159-79, ч.д.а., или йод, стандарт-титр 0,01 моль/дм³ КВЭ по ТУ 2642-001-3381-3273-97.

19.3.3.2.14. N,N-диметил-*n*-фенилендиамина сульфат по ТУ 6-09-07-1531-86, ч., или дигидрохлорид по ТУ 6-09-1903-77 (далее - ДМФДА), ч.д.а.

19.3.3.2.15. Додецилсульфат натрия по ТУ 6-09-07-1816-93, ч.

19.3.3.2.16. Хлороформ (трихлорметан) по ТУ 2631-066-44493179-01, х.ч.

19.3.3.2.17. Глицерин по ГОСТ 6259-75, ч.д.а.

19.3.3.2.18. Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, ч.

19.3.3.2.19. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

19.3.3.2.20. Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

19.3.3.2.21. Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» или «красная лента» по ТУ 6-09-1678-86.

19.3.3.2.22. Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

19.3.3.2.23. Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

19.3.3.2.24. Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556-81.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 19.3.3.2.

19.3.3.3. Дополнительное оборудование и реактивы для приготовления раствора сульфида натрия из нерастворимых в воде сульфидов

19.3.3.3.1. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 2 шт.; 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.

19.3.3.3.2. Цилиндр мерный исполнения 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см³ с пластмассовой пробкой.

19.3.3.3.3. Слянка СН исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 200 см³.

19.3.3.3.4. Редуктор.

19.3.3.3.5. Азот нулевой марки «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный особой чистоты, 1-й сорт по ГОСТ 9293-74.

19.3.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов фотометрическим методом основано на способности сероводорода и сульфидов образовывать в кислой среде с продуктами окисления ДМФДА солью железа (III) метиленовую синь.

При массовой концентрации сульфидов более 80 мкг/дм³ проводят измерение интенсивности окраски в водном растворе, при массовой концентрации менее 50 мкг/дм³ проводят экстракционное концентрирование окрашенного соединения хлороформом в присутствии додецилсульфата натрия, в диапазоне от 50 до 80 мкг/дм³ допустимо выполнение измерений с использованием обоих вариантов. Максимум оптической плотности в водном растворе наблюдается при 667 нм, в экстракте – при 656 нм.

19.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

19.3.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

19.3.5.2. По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

19.3.5.3. См. 15.3.5.3.

19.3.5.4. Приготовление растворов кислот, ДМФДА, сульфида и выполнение измерений с применением экстракции следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

19.3.5.5. Хлороформные экстракты собирают в герметично закрывающуюся посуду с небольшим количеством дистиллированной воды и утилизируют согласно установленным правилам или регенерируют хлороформ согласно приложению С.1, часть 1.

19.3.5.6. Оператор, получающий раствор сульфида с использованием сжатого азота, должен знать и соблюдать правила безопасности при работе со сжатыми газами.

19.3.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, освоившие методику анализа.

19.3.7. Условия выполнения измерений

См. 15.4.7.

19.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 0,5 дм³.

Вследствие неустойчивости сероводорода и сульфидов отбор аликвоты водной пробы для их определения производят на водном объекте (сразу после отбора пробы для определения кислорода) и немедленно проводят предварительную обработку пробы.

Если в анализируемой воде визуально заметно присутствие взвешенных веществ, то объем пробы должен быть не менее 1 дм³. В склянку с притертой или завинчивающейся пробкой вместимостью 1 дм³ на месте отбора пробы наливают анализируемую воду посредством сифона (трубка из каучуковой или силиконовой резины со вставленным в неё отрезком стеклянной трубки длиной около 20 см). Стеклянный отрезок сифона помещают в склянку почти до дна, а затем медленно поднимают по мере заполнения склянки, позволяя первой порции воды вылиться из склянки.

Градуированными пипетками вместимостью 5 см^3 добавляют 5 см^3 раствора хлорида (или сульфата) алюминия и 3 см^3 раствора гидроксида натрия с концентрацией 4 моль/дм^3 . Склянку закрывают пробкой, перемешивают содержимое, переворачивая склянку вверх-вниз 3-4 раза, и дают отстояться в течение 20-30 мин. Затем с помощью сифона отбирают из середины склянки прозрачную воду в калиброванную склянку вместимостью 500 см^3 с притертой пробкой или завинчивающейся пробкой с плотным полиэтиленовым вкладышем. Далее проводят фиксацию или консервацию пробы как описано ниже.

Если анализируемая вода визуально прозрачна, ее помещают непосредственно в калиброванную склянку с помощью сифона. Склянку заполняют водой доверху и дают возможность первым порциям воды вылиться из склянки, поднимая при этом трубку сифона. Пробу немедленно закрывают пробкой.

Для предотвращения окисления сероводорода и сульфидов сразу после отбора пробы или после осаждения взвешенных веществ проводят их фиксацию, добавляя в склянку 5 см^3 раствора ДМФДА и 5 см^3 раствора хлорида железа (III). Дальнейшая обработка пробы и определение сероводорода и сульфидов могут быть выполнены в лаборатории не позднее, чем через 3 сут. Пробы с зафиксированным сероводородом хранят в темноте.

При необходимости более длительного хранения пробу консервируют. Для этого в склянку с анализируемой водой добавляют $0,3\text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия с концентрацией 4 моль/дм^3 , при необходимости доводят рН до 9-10 по универсальной индикаторной бумаге, добавляя по каплям этот же раствор, а затем приливают 5 см^3 10 %-ного раствора ацетата кадмия.

Если проводят фиксацию проб растворами ДМФДА и хлорида железа (III), то одновременно следует зафиксировать холостую пробу. Для этого в склянку вместимостью 500 см^3 наливают дистиллированную воду и обрабатывают ее так же, как и анализируемую воду.

При добавлении в пробы всех реактивов, кроме гидроксида натрия, пипетку с раствором опускают примерно до середины склянки и поднимают по мере вытекания раствора.

Законсервированную пробу допустимо хранить в темноте в течение двух недель.

19.3.9. Подготовка к выполнению измерений

19.3.9.1. Приготовление растворов и реактивов

19.3.9.1.1. Раствор серной кислоты, (1:1)

В термостойкий стакан вместимостью 1000 см³ вносят 400 см³ дистиллированной воды и осторожно приливают 400 см³ концентрированной серной кислоты, непрерывно перемешивая смесь стеклянной палочкой. После охлаждения переносят в толстостенную склянку. Срок хранения не ограничен.

19.3.9.1.2. Раствор ДМФДА, 5 г/дм³

Растворяют 4 г ДМФДА в 800 см³ серной кислоты (1:1) (под тягой). Раствор устойчив при хранении в тёмной склянке в защищённом от света месте.

Для проведения анализа в отдельную склянку отливают такой объем раствора ДМФДА, который требуется для работы в течение одного дня. Оставшийся после работы остаток раствора не используют.

19.3.9.1.3. Раствор хлорида железа (III), 5 %-ный

Растворяют 5 г хлорида железа (III) в 95 см³ дистиллированной воды и добавляют 1 см³ раствора серной кислоты (1:1). Раствор хранят в течение месяца.

19.3.9.1.4. Раствор додецилсульфата натрия, 0,1 %-ный

В 100 см³ дистиллированной воды растворяют 0,1 г додецилсульфата натрия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$. Раствор хранят не более 3 мес.

19.3.9.1.5. Раствор ацетата кадмия, 10 %-ный

Растворяют 10 г ацетата кадмия в 90 см³ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

19.3.9.1.6. Раствор хлорида или сульфата алюминия

Растворяют 25 г хлорида алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (или 35 г сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) в 100 см³ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

19.3.9.1.7. Раствор гидроксида натрия, 4 моль/дм³

Растворяют 80 г гидроксида натрия в 500 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения не ограничен.

19.3.9.1.8. Раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/дм³

Растворяют 2 г гидроксида натрия в 500 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде. Срок хранения не ограничен.

19.3.9.1.9. Раствор триэтанолamina

В стакан вместимостью 1000 см³ вносят 180 г триэтанолamina,

добавляют 720 см³ дистиллированной воды и тщательно перемешивают.

Если триэтаноламин имеет окраску (от желтой до темно-коричневой), то его очищают, добавляя 12-20 г активного угля (в зависимости от степени окраски), тщательно перемешивают и оставляют на 2-3 часа. После этого раствор фильтруют через фильтр «синяя лента». В случае необходимости операцию повторяют.

19.3.9.1.10. Реакционная смесь

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ приливают 500 см³ дистиллированной воды, вносят последовательно 5,0 г ацетата кадмия и 1,1 г цитрата натрия, перемешивают, добавляют 400 см³ раствора триэтаноламина, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

19.3.9.1.11. Вода с рН 9-10

В склянку или колбу наливают дистиллированную воду, добавляют раствор гидроксида натрия с концентрацией 4 моль/дм³ (из расчета примерно 0,6 см³ на 1 дм³ воды), перемешивают, проверяют величину рН универсальной индикаторной бумагой и при необходимости доводят до рН 9-10 тем же раствором гидроксида натрия. В дальнейшем приготовление всех растворов сульфида натрия и разбавление незафиксированных проб проводят, используя воду с рН 9-10.

При приготовлении растворов с массовой концентрацией сероводорода менее 100 мкг/дм³ следует применять только дегазированную дистиллированную воду, которую получают либо кипячением в течение 20-30 мин и быстрым охлаждением под струей холодной воды, либо дегазацией под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом.

Для дегазации под вакуумом используют толстостенную склянку с дистиллированной водой (рН 9-10) вместимостью около 5000 см³. Склянку герметично закрывают резиновой пробкой с вставленной в нее стеклянной трубкой, выступающей из обеих сторон пробки на 3-4 см. На внешний конец трубки надевают вакуумный шланг и присоединяют к склянке С2Г, которую в свою очередь подсоединяют к боковому отростку водоструйного насоса. Дегазацию проводят под небольшим разряжением не менее 15 мин до полного прекращения выделения пузырьков газа. Склянка при дегазации в целях безопасности должна быть обернута полотенцем. После дегазации склянку герметично закрывают резиновой пробкой. Дегазированная вода используется в течение 4 часов.

19.3.9.2. Приготовление градуировочных растворов

19.3.9.2.1. Приготовление градуировочных растворов из раствора сульфида натрия

Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией сульфид-иона $1,00 \text{ мг/см}^3$ (в пересчете на сероводород – $1,06 \text{ мг/см}^3$).

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Немедленно с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см^3 отбирают $4,70 \text{ см}^3$ образца и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 . Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой с pH 9-10 и перемешивают. Массовая концентрация сероводорода в градуировочном растворе № 1 составляет $0,100 \text{ мг/см}^3$ (100 мкг/см^3).

Если массовая концентрация сульфидов в ГСО не равна точно $1,00 \text{ мг/см}^3$, рассчитывают массовую концентрацию сероводорода в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца, либо пересчитывают объем стандартного образца, который необходимо отобрать, чтобы получить раствор с массовой концентрацией сероводорода 100 мкг/см^3 .

Градуировочный раствор № 1 следует готовить непосредственно перед использованием; раствор устойчив не более 3 ч.

Примечание – Раствор в ампуле ГСО, используемой для приготовления градуировочного раствора, должен быть бесцветным и прозрачным, если раствор в ампуле мутный или имеет зеленоватый цвет, он не пригоден для приготовления градуировочных растворов.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см^3 отбирают $5,00 \text{ см}^3$ градуировочного раствора №1, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой с pH 9-10. Массовая концентрация сероводорода в градуировочном растворе № 2 составляет $0,0100 \text{ мг/см}^3$ ($10,0 \text{ мкг/см}^3$).

Градуировочный раствор № 2 готовят непосредственно перед использованием; раствор устойчив не более 1 ч.

При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованные растворы, приготовленные из тиацетамида согласно 19.3.9.2.2 или из сульфида натрия, или из нерастворимых в воде сульфидов в соответствии с приложением В.10.

19.3.9.2.2. Приготовление градуировочных растворов сероводорода из тиацетамида

Для приготовления градуировочных растворов используют аттестованный раствор тиацетамида с массовой концентрацией 200 мкг/см^3 в пересчете на сероводород (см. приложение В.11).

Для приготовления градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией сероводорода 100 мкг/см^3 пипеткой с одной отметкой вместимостью 50 см^3 отбирают $50,0 \text{ см}^3$ аттестованного раствора тиацетамида, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят раствором гидроксида натрия, $0,1 \text{ моль/дм}^3$, до метки и перемешивают.

Градуировочный раствор № 1 готовят непосредственно перед использованием; раствор устойчив не более 3 ч.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией сероводорода $10,0 \text{ мкг/см}^3$ пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см^3 отбирают $5,00 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 , помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки реакционной смесью (см. 19.3.9.1.10).

Градуировочный раствор № 2 готовят непосредственно перед использованием; раствор устойчив не более 1 ч.

19.3.9.3. Установление градуировочных зависимостей

19.3.9.3.1. Установление градуировочных зависимостей с использованием растворов сульфида натрия для выполнения экстракционно-фотометрических измерений

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 500 см^3 наливают приблизительно 400 см^3 дегазированной дистиллированной воды с рН 9-10 (см. 19.3.9.1.11). Затем градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см^3 вводят 0; 0,1; 0,25; 0,50; 0,75 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0, $4,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией сероводорода $10,0 \text{ мкг/см}^3$. При этом пипетки опускают до уровня воды в колбе, но не погружая в нее. Той же водой доводят объем растворов до метки, закрывают пробкой и перемешивают, несколько раз переворачивая колбу вверх-вниз (не встряхивая). Массовая концентрация сероводорода в образцах составит, соответственно, 0; 2; 5; 10; 15; 20; 30; 40; 50; 60; 80 мкг/дм^3 . Образцы готовят поочередно. В каждый образец, сразу после доведения раствора до метки и перемешивания, пипетками вместимостью 5 см^3 вводят 5 см^3 раствора ДМФДА и 5 см^3 раствора хлорида железа (III),

опуская пипетки до уровня жидкости в колбе. Колбу закрывают пробкой, тщательно перемешивают, помещают в темноту и не ранее, чем через 30 мин после добавления реактивов, переносят в делительные воронки вместимостью 1000 см³. Далее выполняют экстракцию образцов, как описано в 19.3.10.2.

Оптическую плотность хлороформных экстрактов на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра (типа КФК-3) измеряют при длине волны 656 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 и 1 см для диапазонов массовых концентраций от 2 до 20 и от 20 до 50 мкг/дм³, соответственно. На фотометре, снабженном светофильтрами (типа КФК-2), – при 670 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 и 1 см для диапазонов массовых концентраций от 2 до 30 и от 30 до 80 мкг/дм³, соответственно.

Оптическую плотность холостого раствора измеряют в обеих кюветах.

Градуировочные зависимости рассчитывают в координатах: концентрация сероводорода, мкг/дм³, – оптическая плотность методом наименьших квадратов. Градуировочные зависимости устанавливают при использовании новой партии ДМФДА или другого прибора, но не реже 1 раз в год.

Типичный вид градуировочных зависимостей для экстракционно-фотометрических измерений приведен на рисунках G.1 и G.2 (приложение G).

19.3.9.3.2. Установление градуировочных зависимостей с использованием растворов сульфида натрия для выполнения фотометрических измерений

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 500 см³ наливают приблизительно 400 см³ дистиллированной воды с рН 9-10, затем градуированными пипетками вместимостью 1, 5 и 10 см³ добавляют 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,2; 1,5; 1,7; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0 см³ градуировочного раствора №1 с массовой концентрацией сероводорода 100 мкг/см³. Доводят объем раствора в каждой колбе до метки, закрывают пробкой и перемешивают, несколько раз переворачивая колбу вверх-вниз (не встряхивая). Массовая концентрация сероводорода в образцах составит соответственно 0; 50; 100; 150; 200; 240; 300; 340; 400; 500; 600; 800; 1000; 1200; 1600 мкг/дм³. Образцы готовят поочередно. В каждый образец, сразу после доведения раствора до метки и перемешивания, пипетками вместимостью 5 см³ добавляют 5 см³ раствора ДМФДА и 5 см³ раствора хлорида железа (III), опуская пипетки до уровня жидкости в колбе.

Колбу закрывают пробкой, тщательно перемешивают и не ранее, чем через 30 мин после добавления реактивов, измеряют оптическую плотность растворов.

Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра (типа КФК-3) при длине волны 667 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5, 2 и 1 см для диапазонов массовых концентраций от 50 до 240, от 240 до 500 и от 500 до 1600 мкг/дм³, соответственно. На фотометре, снабженном светофильтрами (типа КФК-2), – при 670 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 и 1 см для диапазонов массовых концентраций от 50 до 400 и от 400 до 1600 мкг/дм³, соответственно.

Оптическую плотность холостого раствора измеряют во всех применяемых кюветах.

Градуировочные зависимости рассчитывают в координатах: концентрация сероводорода, мкг/дм³ – оптическая плотность методом наименьших квадратов.

Типичный вид градуировочных зависимостей для фотометрических измерений приведен на рисунках G.3 и G.4 (см. приложение G).

19.3.9.3.3. Установление градуировочных зависимостей с использованием растворов тиацетамида для выполнения экстракционно-фотометрических измерений

В градуированные пробирки вместимостью 5 см³ градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см³ приливают 0; 0,1; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 см³ градуировочного раствора №2 с массовой концентрацией сероводорода 10,0 мкг/см³, доводят объем до 5,0 см³ реакционной смесью (19.3.9.1.10) и осторожно перемешивают. Образцы готовят поочередно. В каждую пробирку, сразу после доведения раствора до метки и перемешивания, добавляют 1 см³ раствора ДМФДА, пробирку закрывают пробкой и переворачивают вверх-вниз. Открывают пробирку, добавляют 1 см³ раствора хлорида железа (III), пробирку закрывают пробкой, осторожно перемешивают несколько раз, переворачивая вверх-вниз (не встряхивая), и помещают в темноту на 30 мин.

После развития окраски переносят содержимое пробирок в мерные колбы вместимостью 500 см³, обмывая пробирки несколько раз дистиллированной водой, доводят объем в мерной колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Массовая концентрация сероводорода в образцах составит, соответственно, 0; 2; 5; 10; 15; 20; 30; 40; 60; 80 мкг/дм³.

Раствор из мерных колб переносят в делительные воронки вместимостью 1000 см³ и далее выполняют экстракцию образцов, как описано в 19.3.10.2.

Измерение оптической плотности экстрактов и расчет градуировочной зависимости проводят, как описано в 19.3.9.3.1.

19.3.9.3.4. Установление градуировочных зависимостей с использованием растворов тиацетамида для выполнения фотометрических измерений

В градуированные пробирки вместимостью 5 см³ градуированными пипетками вместимостью 1, 2, 5 см³ приливают 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,2; 1,5; 1,7; 2,0; 2,5 см³ градуировочного раствора №1 с массовой концентрацией 100 мкг/см³ и 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 см³ аттестованного раствора тиацетамида с массовой концентрацией 200 мкг/см³, доводят объем до 5,0 см³ реакционной смесью и осторожно перемешивают. Образцы готовят поочередно. В каждую пробирку, сразу после доведения раствора до метки и перемешивания, добавляют 1 см³ раствора ДМФДА, пробирку закрывают пробкой и переворачивают вверх-вниз. Открывают пробирку, добавляют 1 см³ раствора хлорида железа (III), после чего пробирку закрывают пробкой, осторожно перемешивают несколько раз, переворачивая вверх-вниз (не встряхивая), и помещают в темноту на 30 мин.

После развития окраски переносят содержимое пробирок в мерные колбы вместимостью 500 см³, обмывая пробирки несколько раз дистиллированной водой, доводят объем раствора в мерной колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Концентрация сероводорода в образцах составит, соответственно, 0; 50; 100; 150; 200; 240; 300; 340; 400; 500; 600; 800; 1000; 1200; 1600 мкг/дм³.

Измерение оптической плотности растворов и расчет градуировочной зависимости проводят, как описано в 19.3.9.3.2.

19.3.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

19.3.9.4.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового раствора ДМФДА, но не реже 1 раза в квартал. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 19.3.9.3 (не менее трёх). Допускается проводить контроль стабильности градуировочной характеристики для одной зависимости, если другие не ис-

пользуются для измерений массовой концентрации сероводорода в пробах воды.

19.3.9.4.2. См. 2.5.3, часть 1.

19.3.9.5. Калибровка склянок для выполнения измерений сероводорода и сульфидов

Подбирают реактивные склянки вместимостью около 500 см³, объемы которых отличаются друг от друга не более чем на 50 см³. Затем каждую склянку наполняют водой под пробку, без пузырьков воздуха, количественно переливают воду в сухой мерный цилиндр вместимостью 1000 см³ и измеряют её объем. Повторяют процедуру 2 раза и среднее из полученных значений принимают за вместимость склянки. Полученную вместимость надписывают либо на склянке несмывающейся краской, либо в журнале, если на склянку наносят её номер.

19.3.10. Выполнение измерений

19.3.10.1. Подготовка законсервированных проб к выполнению измерений сероводорода и сульфидов

Если на месте отбора пробы проведено консервирование сероводорода ацетатом кадмия, то в лаборатории в пробу пипетками вместимостью 5 см³ добавляют 5 см³ ДМФДА и 5 см³ раствора хлорида железа (III), погружая пипетки до половины склянки и поднимая их вверх по мере вытекания растворов. После введения реактивов склянку закрывают пробкой, тщательно перемешивают и помещают в темное место. Через 30 мин проводят определение сероводорода в соответствии с 19.3.10.2. Одновременно выполняют холостой опыт, используя 500 см³ дистиллированной воды.

19.3.10.2. Выполнение измерений сероводорода и сульфидов

19.3.10.2.1. Если анализируемая вода после фиксирования сероводорода растворами ДМФДА и хлорида железа (III) визуально не окрашена или окраска едва заметна, содержимое склянки переносят в делительную воронку вместимостью 1000 см³, градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ добавляют 3 см³ 0,1 %-ного раствора додецилсульфата натрия, встряхивают 10 раз и оставляют стоять 10 мин. Затем добавляют 10 см³ хлороформа и экстрагируют метиленовую синь в течение 2 мин. После расслоения фаз экстракт фильтруют через бумажный фильтр (или комочек ваты), смоченный хлоро-

формом, в градуированную пробирку вместимостью 15 см³. Затем проводят повторную экстракцию 4 см³ хлороформа в течение 2 мин. Экстракт фильтруют в ту же пробирку. Если экстракт после второй экстракции окрашен в голубой цвет, проводят третью экстракцию 3 см³ хлороформа в течение 1 мин. Объединенный экстракт доводят хлороформом до 15 см³, перемешивают и не позднее, чем через 1 ч, измеряют оптическую плотность на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 656 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами, – при 670 нм) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 или 1 см в зависимости от интенсивности окраски.

19.3.10.2.2. Если анализируемая вода с зафиксированным сероводородом имеет явную голубую окраску, то проводят прямое фотометрическое определение сероводорода, измеряя оптическую плотность водного раствора на фотометре или спектрофотометре при длине волны 667 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами, – при 670 нм) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5, 2 или 1 см в зависимости от интенсивности окраски.

Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

19.3.10.2.3. Если в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см оптическая плотность водных растворов с зафиксированным сероводородом меньше оптической плотности, соответствующей массовой концентрации сероводорода 50 мкг/дм³, то пробу полностью следует перенести в делительную воронку и провести экстракционно-фотометрическое определение сероводорода, как описано в 19.3.10.2.1.

В том случае, когда оптическая плотность водного раствора, измеренная в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см, выходит за пределы градуировочной зависимости, следует разбавить окрашенный раствор и повторить измерение. Для этого пипеткой с одной отметкой отбирают 20 см³ раствора, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Аналогично разбавляют холостую пробу.

19.3.10.2.4. Если оптическая плотность пробы по-прежнему выходит за пределы зависимости, либо когда при добавлении реактивов образуется не синяя, а синевато-фиолетовая (фиолетовая) окраска, или появляется желтовато-белый осадок (муть) серы, при наличии анализируемой воды следует провести повторное определение, предварительно разбавив исходную пробу. Для этого в мерную колбу вме-

стимостью 100 см³ вносят 70 см³ воды с рН 9-10, затем пипеткой добавляют от 1,0 до 10,0 см³ анализируемой воды, доводят объем раствора в колбе до метки и перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Затем добавляют по 1 см³ растворов ДМФДА и хлорида железа (III) и вновь перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность водного раствора.

19.3.10.2.5. Определению сероводорода и сульфидов с N,N-диметил-*n*-фенилендиамином мешают взвешенные вещества. Их устраняют соосаждением с гидроксидом алюминия, при этом, однако, теряется и часть сульфидов, нерастворимых в воде, но растворимых в сильноокислой среде.

Кроме того, мешающее влияние на определение сероводорода и сульфидов могут оказывать сульфиты и тиосульфаты при массовой концентрации более 10 мг/дм³, практически не встречающейся в природных и очищенных сточных водах.

19.3.11. Вычисление результатов измерений

19.3.11.1. При измерении оптической плотности водного раствора массовую концентрацию сероводорода и сульфидов в анализируемой пробе воды в пересчете на сероводород X, мкг/дм³, находят по соответствующей градуировочной зависимости.

При разбавлении окрашенного раствора или исходной пробы вводят поправку на разбавление.

19.3.11.2. При использовании экстракционного варианта массовую концентрацию сероводорода и сульфидов в анализируемой пробе воды в пересчете на сероводород X, мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot 500}{V - V_1}, \quad (19.2)$$

где C – массовая концентрация сероводорода и сульфидов, найденная по градуировочной зависимости, мкг/дм³;

V – вместимость калиброванной склянки, см³;

V₁ – суммарный объем растворов ДМФДА и хлорида железа (III), добавляемый в незаконсервированную пробу, см³; для законсервированной пробы V₁ = 0.

19.3.11.3. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3, (P = 0,95), \quad (19.3)$$

где ±Δ – границы характеристик погрешности результатов измерения

для данной массовой концентрации сероводорода и сульфидов, мкг/дм^3 (см. таблицу 19.2).

19.3.11.4. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

19.3.11.5. Массовую концентрацию сероводорода в анализируемой пробе воды рассчитывают, исходя из суммарного содержания сероводорода и сульфидов, найденного в результате анализа, а также мольной доли сероводорода в зависимости от температуры и pH воды (см. таблицу 19.3). Для промежуточных значений температуры мольную долю сероводорода D находят методом линейной интерполяции.

19.3.11.6. Массовую концентрацию сероводорода $X_{\text{H}_2\text{S}}$, мкг/дм^3 , находят по формуле

$$X_{\text{H}_2\text{S}} = X \cdot D, \quad (19.4)$$

где X – массовая концентрация сероводорода и сульфидов в пересчете на сероводород, мкг/дм^3 ;

D – мольная доля сероводорода в общем содержании сероводорода и сульфидов (см. таблицу 19.3).

Значения мольной доли, приведенные в таблице 19.3, можно использовать при минерализации проб от 0,2 до 1,0 г/дм^3 . При минерализации менее 0,2 полученное значение $X_{\text{H}_2\text{S}}$ следует умножить на 1,05; при минерализации более 1 г/дм^3 – на 0,95.

19.3.11.7. Результат расчета массовой концентрации сероводорода в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X_{\text{H}_2\text{S}} \pm \Delta_{\text{H}_2\text{S}}, \text{ мкг/дм}^3 (P = 0,95), \quad (19.5)$$

где $\pm \Delta_{\text{H}_2\text{S}}$ – границы характеристик погрешности расчета массовой концентрации сероводорода, мкг/дм^3 .

19.3.11.8. Погрешность расчета массовой концентрации сероводорода $\Delta_{\text{H}_2\text{S}}$, мкг/дм^3 , находят по формуле

$$\Delta_{\text{H}_2\text{S}} = X_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta}{X}\right)^2 + \delta_{\text{pH}}^2}, \quad (19.6)$$

где δ_{pH} – относительная погрешность расчета массовой концентрации сероводорода, обусловленная погрешностью измерения pH.

δ_{pH} принимает значения:

- $(0,090 \cdot \text{pH} - 0,51)$ при pH от 5,8 до 8,8 включительно;
- 0,3 при pH свыше 8,8;
- при pH ниже 5,8 погрешностью расчета, обусловленной погрешностью измерения pH, можно пренебречь.

Таблица 19.3

**Мольная доля сероводорода в зависимости от рН и температуры при
минерализации 0,5 г/дм³**

рН	Мольная доля сероводорода, единиц, при температуре, °С						
	0	5	10	15	20	25	30
5,0	0,993	0,992	0,991	0,990	0,990	0,989	0,988
5,1	0,992	0,990	0,989	0,988	0,987	0,986	0,985
5,2	0,989	0,988	0,986	0,985	0,983	0,982	0,981
5,3	0,987	0,985	0,983	0,981	0,979	0,978	0,977
5,4	0,983	0,981	0,978	0,976	0,974	0,972	0,971
5,5	0,979	0,976	0,973	0,970	0,968	0,965	0,963
5,6	0,974	0,970	0,966	0,963	0,959	0,957	0,954
5,7	0,967	0,963	0,958	0,954	0,950	0,946	0,943
5,8	0,959	0,953	0,947	0,942	0,937	0,933	0,929
5,9	0,949	0,942	0,935	0,928	0,922	0,917	0,913
6,0	0,937	0,928	0,919	0,912	0,904	0,898	0,893
6,1	0,922	0,911	0,901	0,891	0,882	0,875	0,869
6,2	0,904	0,891	0,878	0,867	0,856	0,848	0,840
6,3	0,882	0,866	0,851	0,838	0,825	0,816	0,807
6,4	0,856	0,837	0,820	0,804	0,790	0,778	0,768
6,5	0,825	0,803	0,783	0,765	0,749	0,736	0,725
6,6	0,789	0,764	0,741	0,721	0,703	0,689	0,676
6,7	0,748	0,720	0,695	0,673	0,653	0,638	0,624
6,8	0,702	0,671	0,643	0,620	0,598	0,582	0,568
6,9	0,652	0,619	0,590	0,565	0,543	0,526	0,512
7,0	0,598	0,564	0,533	0,508	0,485	0,469	0,454
7,1	0,542	0,506	0,476	0,450	0,428	0,412	0,398
7,2	0,484	0,449	0,419	0,394	0,373	0,358	0,345
7,3	0,427	0,393	0,364	0,341	0,321	0,307	0,295
7,4	0,372	0,339	0,312	0,291	0,273	0,260	0,249
7,5	0,320	0,290	0,265	0,246	0,230	0,218	0,208
7,6	0,272	0,245	0,223	0,206	0,191	0,181	0,173
7,7	0,229	0,205	0,186	0,171	0,158	0,150	0,142
7,8	0,190	0,169	0,153	0,140	0,130	0,122	0,116
7,9	0,158	0,140	0,126	0,115	0,106	0,100	0,095
8,0	0,129	0,114	0,102	0,093	0,086	0,081	0,077
8,1	0,106	0,093	0,083	0,076	0,070	0,065	0,062
8,2	0,086	0,075	0,067	0,061	0,056	0,053	0,050
8,3	0,069	0,061	0,054	0,049	0,045	0,042	0,040
8,4	0,056	0,049	0,043	0,039	0,036	0,034	0,032
8,5	0,045	0,039	0,035	0,032	0,029	0,027	0,026
8,6	0,036	0,031	0,028	0,025	0,023	0,022	0,020
8,7	0,029	0,025	0,022	0,020	0,018	0,017	0,016
8,8	0,023	0,020	0,018	0,016	0,015	0,014	0,013
8,9	0,018	0,016	0,014	0,013	0,012	0,011	0,010
9,0	0,015	0,013	0,011	0,010	0,009	0,009	0,008
9,1	0,012	0,010	0,009	0,008	0,007	0,007	0,007
9,2	0,009	0,008	0,007	0,006	0,006	0,006	0,005

рН	Мольная доля сероводорода, единиц, при температуре, °С						
	0	5	10	15	20	25	30
9,3	0,007	0,006	0,006	0,005	0,005	0,004	0,004
9,4	0,006	0,005	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003
9,5	0,005	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003
9,6	0,004	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002
9,7	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
9,8	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
9,9	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
10,0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

19.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

19.3.12.1. Общие положения

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

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

19.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

19.3.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

19.3.12.2.1. Контроль повторяемости осуществляют для одной пробы в серии из 10-12 проб. Для этого отбирают две аликвоты пробы воды и выполняют измерения в соответствии с методикой одновременно для обеих аликвот.

19.3.12.2.2. См. 2.5.2.1, часть 1.

19.3.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

19.3.12.3.1. Для выполнения оперативного контроля используют две аликвоты пробы воды, законсервированные ацетатом кадмия. В одну из аликвот вносят добавку раствора сульфида, погружая пипетку до середины склянки и поднимая её по мере вытекания раствора.

Если в лаборатории используют раствор тиацетамида, добавку вносят в зафиксированную пробу. Для этого примерно 90 % зафикси-

рованной пробы из склянки переносят в делительную воронку или в коническую колбу (в зависимости от окраски). Добавку готовят аналогично приготовлению градуировочных образцов и вносят в пробу окрашенный раствор из пробирки вместимостью 5 см³. Оставшейся в склянке частью пробы ополаскивают пробирку 2-3 раза, присоединяют остаток к остальной пробе и тщательно ее перемешивают.

19.3.12.3.2. См. 2.5.2.5, часть 1.

19.3.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

20. Цианиды и тиоцианаты

20.1. Общая характеристика

Цианиды (соединения, содержащие группу $-\text{CN}$) в бытовых сточных водах отсутствуют и попадают в природные воды исключительно в результате загрязнения промышленными сточными водами, преимущественно металлургических, химических, коксохимических производств и рудообогатительных фабрик. Неорганические цианиды являются весьма токсичными как для человека, так и для гидробионтов, что и обуславливает необходимость контроля их содержания в природных и сточных водах.

Различают цианиды свободные, простые, комплексные, а также органические (циангидрины и нитрилы) [50, 79]. По степени токсичности они неравноценны. Наибольшую опасность представляют свободные и простые цианиды (т.е. циановодородная кислота HCN , цианид-ион, малорастворимые в нейтральной среде, но растворимые при подкислении цианиды металлов) и наиболее лабильные комплексные цианиды.

Циановодородная кислота является весьма слабой ($\text{pK}_a = 9,2$), вследствие чего растворимые простые цианиды существуют в природных водах преимущественно в виде недиссоциированной формы HCN .

Комплексные цианиды имеют разную степень устойчивости и, соответственно, их опасность различна. Комплексные соединения кобальта (III), железа и некоторых других металлов (платина, палладий, золото) настолько прочны, что в природной среде выделение из них свободных цианидов маловероятно. Трансформация этих соединений преимущественно идет по пути окисления в малотоксичные цианаты, которые далее окисляются до CO_2 и N_2 или NH_4^+ . В разбавленных растворах при достаточно большой интенсивности ультрафиолетового излучения комплексы железа могут медленно разлагаться с выделением HCN , однако, скорость выделения циановодородной кислоты, как правило, не превышает скорости её диффузии в атмосферу и биохимического окисления, поэтому накопления свободных цианидов до опасного уровня из этого источника не происходит [50].

Менее прочные комплексные цианиды металлов при определенных условиях могут высвобождать свободные цианиды сравнительно легко и поэтому представляют большую опасность. В связи с этим,

определение цианидов обычно включает отдельное определение токсичных (свободных и легкоразлагаемых) цианидов и их общего содержания, включающего и трудно разлагаемые комплексные цианиды. Однако даже при этом наиболее прочные цианиды (например, цианокобальтат) разлагаются лишь частично. Полное разложение цианокобальтата достигается лишь при обработке, включающей ультрафиолетовое облучение [55, 79], но поскольку он встречается редко и в малых количествах, потерями за счет неполного его разложения обычно пренебрегают.

Органические цианосодержащие соединения – нитрилы, а также устойчивые в водных растворах циангидрины или цианамиды, как правило, в условиях определения неорганических цианидов не разлагаются количественно с выделением HCN или CN⁻ и их определение проводится специфическими методами [50, 79]. Вместе с тем, присутствие этих веществ в больших концентрациях может оказать мешающее влияние на определение низких концентраций неорганических цианидов [80]. Неустойчивые циангидрины, например ацетонциангидрин, полностью диссоциируют в водном растворе и определяются совместно с цианидами [79].

Вместе с цианидами обычно встречаются тиоцианаты (роданиды). Тиоцианаты, в отличие от цианидов, в водной среде находятся преимущественно в виде тиоцианат-иона или довольно лабильных комплексов и определяются в сумме.

Понижение концентрации цианидов и тиоцианатов в воде связано в основном с процессами окисления, биохимической деградации и осаждения в виде трудно растворимых соединений [50, 48]. Отмечалось, что цианиды могут концентрироваться в донных отложениях [79], поэтому при дальнейшем развитии мониторинга загрязнения водных объектов цианидами следует включать в программу их определение в донных отложениях.

При обеззараживании сточных вод хлорированием свободные и легкоразлагаемые цианиды и тиоцианаты образуют легколетучий и весьма токсичный, но не слишком устойчивый в водном растворе (особенно в щелочной среде) газ хлорциан ClCN, поэтому при анализе хлорированных сточных вод он должен определяться отдельно, причем сразу после отбора пробы. Способность хлорциана быстро гидролизоваться до цианат-иона в щелочной среде (pH > 11) [50, 55] в некоторых руководствах используется для удаления легкоразлагаемых цианидов при определении трудно разлагаемых цианосодержащих комплексов [50, 65]. Поскольку цианаты обладают невысокой

токсичностью, а природных процессов, способных привести к обратному результату (образованию цианидов из цианатов) не существует, такая обработка сточных вод является одним из способов обезвреживания цианидов.

ПДК цианидов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет $0,07 \text{ мг/дм}^3$ [11], рыбохозяйственного значения – $0,05 \text{ мг/дм}^3$ [9]. ПДК тиоцианатов в обоих случаях равна $0,1 \text{ мг/дм}^3$ [9, 10].

20.2. Методы определения

Для определения цианидов в водах предложено довольно много методик, основанных на самых разных принципах. Известны методики титриметрические [50, 55, 65, 79, 81, 82], фотометрические [50, 65, 81 - 89], флуориметрические [81, 82, 62, 91], электрохимические [50, 80, 81, 82], хроматографические [81, 82, 92] и другие [81, 82].

Титриметрические методики определения цианидов преимущественно основаны на титровании цианидов нитратом серебра. При титровании серебром индикация конечной точки титрования может осуществляться по изменению окраски индикатора, по помутнению раствора за счет образования трудно растворимого осадка или с помощью ионселективного электрода. При титровании солью никеля используют визуальный индикатор. Главным недостатком титриметрических методик является их низкая чувствительность, вследствие чего на практике их можно использовать лишь для анализа сточных вод.

Среди электрохимических методов определения цианидов в воде наибольшее применение получила потенциометрия с использованием ион-селективных электродов, особенность которых состоит в том, что мембрана электрода не содержит цианида, а изготавливается на основе AgI . Электроды с такой мембраной позволяют определять CN^- в диапазоне концентраций от 10^{-3} до 10^{-5} моль/дм³. Они реагируют не только на свободные ионы CN^- , но и на цианиды в составе комплексов с некоторыми металлами, устойчивость которых ниже, чем у иона $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Однако, определение цианидов с ионселективными электродами также недостаточно чувствительно, к тому же на результаты определения может оказывать значительное влияние матрица анализируемых проб. Эти недостатки существенно ограничивают использование потенциометрии для анализа природных вод.

Весьма чувствительным и селективным является определение цианидов и тиоцианатов методом газовой хроматографии после перевода их в хлорциан или бромциан при действии хлора, хлорамина Т или брома с последующим определением галогенциана в пробе равновесного пара, отобранной над поверхностью водной пробы, или после его экстракции органическим растворителем. В зависимости от варианта методики и типа детектора предел обнаружения может составлять менее 1 мкг/дм³ и 0,05 мг/дм³. Недостатком такого определения является необходимость использования сложного и дорогого оборудования.

Сопоставление методов с точки зрения чувствительности, селективности, простоты исполнения, сложности и доступности используемого оборудования позволяет сделать вывод, что для рутинного мониторинга содержания цианидов в водах наиболее приемлемыми являются фотометрические и флуориметрические методики.

Флуориметрические методики, как правило, обладают высокой абсолютной чувствительностью (с их помощью можно определять без концентрирования цианиды на уровне десятых, а то и сотых долей мкг/дм³), однако они довольно капризны, требуют большого опыта исполнителей, весьма подвержены случайным, не всегда предсказуемым, мешающим влияниям, из-за чего воспроизводимость определения низких концентраций становится неудовлетворительной.

Фотометрические методики, хотя и имеют предел обнаружения на один-два порядка выше, но меньше подвержены случайным влияниям, воспроизводимость этих методик лучше, вследствие чего реальная чувствительность флуориметрических методик при выполнении рутинных анализов обычно не намного превышает чувствительность фотометрических методик. В связи с этим, на практике наибольшее распространение получили фотометрические методики.

Наиболее известны и широко применяются для определения цианидов фотометрические методики, в основе которых лежит реакция Кёнига в разных модификациях. Она основана на превращении цианидов в бромциан или хлорциан, реагирующий с пиридином (или его производными) с образованием глютаконового альдегида. Последний реагирует с веществами, имеющими аминогруппу или активную метиленовую группу (бензидин, п-фенилендиамин, барбитуровая кислота и ее производные и т. п.), с образованием интенсивно окрашенных полиметиновых красителей [50, 65, 81 - 86].

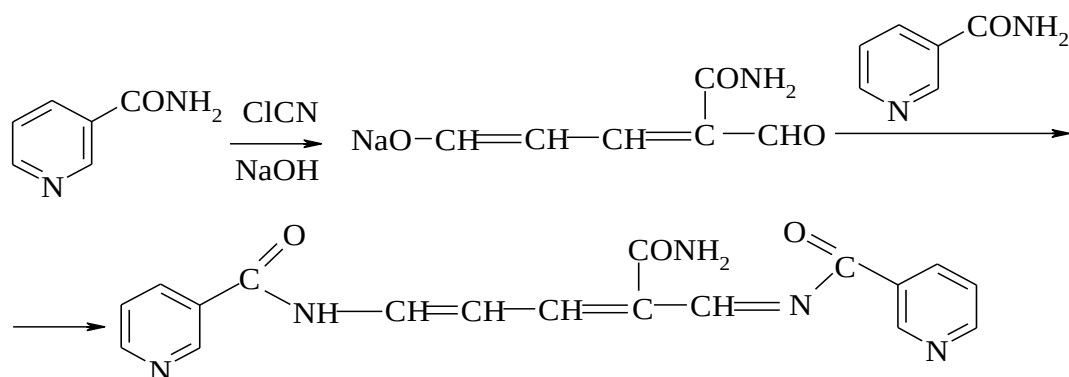
Тиоцианаты при действии активного хлора или брома также образуют хлорциан или бромциан, поэтому обычно их определяют по

той же реакции после удаления цианидов, либо по разности между суммарным содержанием тиоцианатов и цианидов и содержанием только цианидов, хотя используют и специфические реакции для их определения. Примером может служить фотометрический метод определения CNS^- -ионов в виде тиоцианата железа (III), имеющего максимум в спектре поглощения при 480 нм [50, 55]. Однако метод нечувствителен, реально с его помощью можно определять лишь $1 \text{ мг/дм}^3 \text{ CNS}^-$ и более, что неприемлемо для анализа природных вод.

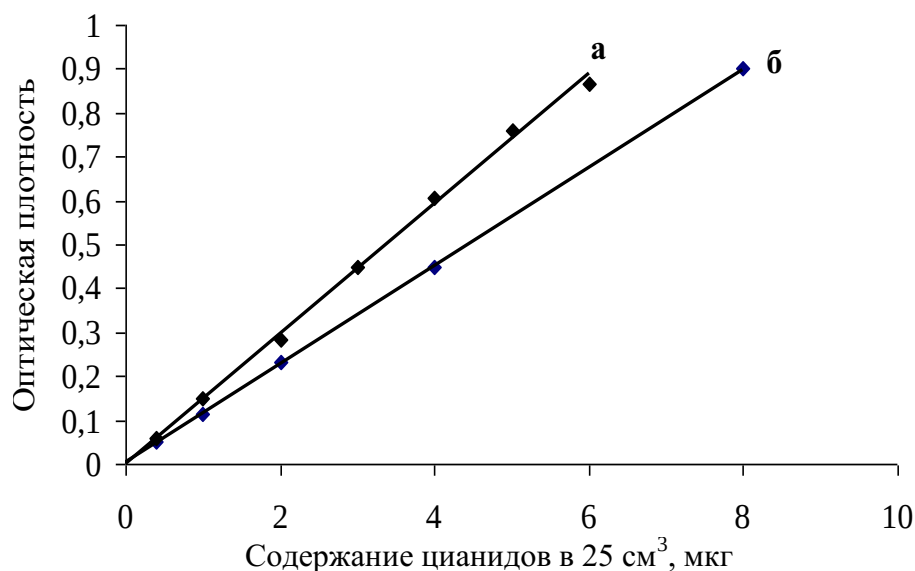
Преимуществом фотометрических методик, основанных на реакции Кёнига, является то, что и цианиды, и тиоцианаты бромруются и хлорируются в равной степени с образованием галогенциана, что дает основание использовать в качестве стандарта для установления градуировочной зависимости растворы тиоцианата вместо крайне токсичных и не слишком устойчивых растворов цианида.

Наибольшее распространение для определения цианидов в разных объектах получила система хлорамина Т - пиридин - барбитуровая кислота [50, 65, 81]. Сами реагенты практически во всех руководствах имеют одинаковый состав, однако из-за разного объема аликвоты пробы и разных объемов добавляемых растворов реагентов конечная концентрация их в фотометрируемом растворе может существенно отличаться, что приводит к разнице в диапазонах определяемых концентраций и значении метрологических характеристик методик.

Методика, основанная на использовании бензидаина (метод Олдриджа) [48, 55] в настоящее время практически не используется из-за канцерогенности бензидаина. Пиридин также является довольно токсичным веществом, поэтому в некоторых методиках его заменяют на другие соединения, содержащие азотный гетероцикл, например, пиколин [83], никотинамид или изоникотиновую кислоту [81]. В этом отношении интерес представляет никотинамид, который одновременно имеет и азотный гетероцикл и аминогруппу, т.е. он может применяться сразу в виде обеих составляющих системы Кёнига:



Методика определения цианидов и тиоцианатов, основанная на использовании системы пиридин – барбитуровая (тиобарбитуровая) кислота, а также методика определения цианидов с никотинамидом приведены ниже. На рисунках 20.1- 20.3 приведены типичные градуировочные зависимости, полученные при реализации указанных методик.



а – пиридин-барбитуровый реагент (кювета 1 см, 584 нм); **б** – пиридин-тиобарбитуровый реагент (кювета 3 см, 635 нм)

Рис. 20.1. Градуировочные зависимости для определения цианидов

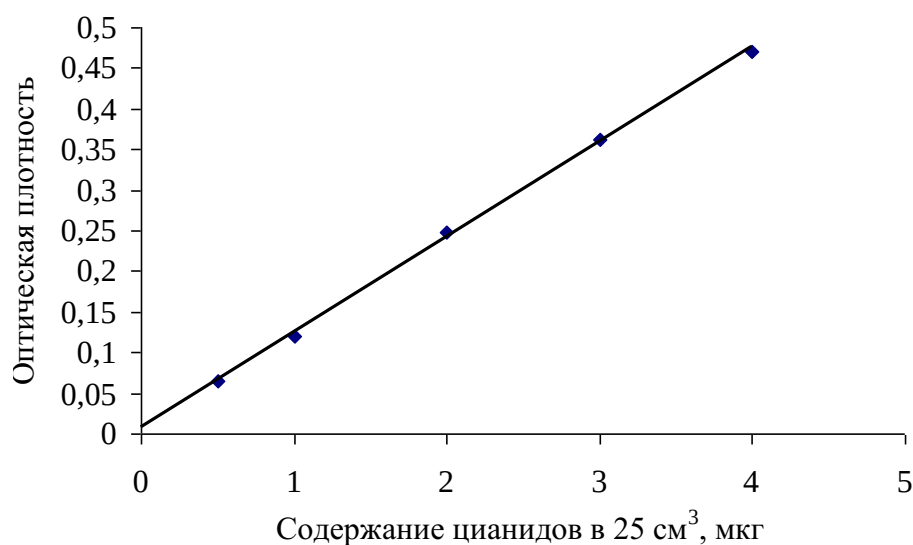


Рис. 20.2. Градуировочная зависимость для определения цианидов с никотинамидом в кювете 3 см при 402 нм

Первой стадией реакции Кёнига является образование галогенциана (хлорциана). В качестве хлорирующего реагента используется преимущественно хлорамин Т (натриевая соль *p*-толуолсульфохлорамида тригидрата), хотя иногда рекомендуют хлорамин Б (бензольный аналог хлорамина Т). Следует отметить, что хлорамин Б не является реактивом, это антисептик, продающийся в аптеках, и его пригодность в качестве реактива никем не гарантируется. Хлорамин Т – импортный реактив, часто для его приобретения требуется предварительный заказ и довольно длительное ожидание поставки. Кроме того, хлорамин Т со временем разлагается и его хлорирующая способность уменьшается вплоть до того, что за регламентируемое методикой время реакция хлорирования не заканчивается (особенно хлорирования тиоцианатов), поэтому не следует применять реактив по истечении срока годности, указанного в сертификате. Самый простой и легко получаемый в лаборатории хлорирующий агент – гипохлорит натрия – ранее для определения цианидов практически не использовался.

Несмотря на то, что определение цианидов с пиридин-барбитуратным реагентом является довольно селективным и чувствительным, прямое определение цианидов в воде используют редко. Как правило, при определении низких концентраций цианидов первой стадией является выделение их из подкисленной пробы путем отгонки или отдувки. Эта процедура позволяет не только избавиться от мешающих компонентов (в том числе от тиоцианатов), но и сконцентрировать пробу, а также перевести все простые и комплексные цианиды в свободный CN^- . Эта стадия очень важна для получения правильных результатов. Именно потери при извлечении цианидов из исходной пробы чаще всего являются причиной ошибок при их определении. В зависимости от условий отгонки или отдувки и используемых реагентов можно выделить из воды только простые и лабильные комплексные цианиды (т.е. токсичные), либо все цианиды, включая гексацианоферраты и другие трудноразлагаемые цианиды.

Поскольку цианиды легко вступают в различные химические реакции, в том числе способны окисляться, подвергаться биохимическому разложению, пробу воды следует анализировать как можно скорее после отбора. Если немедленно анализировать пробу невозможно, ее консервируют, добавляя твердый гидроксид натрия или его концентрированный раствор до pH 11-12, и сохраняют в хорошо закупоренной посуде из темного стекла в холодном месте. Для устранения сульфидов, которые могут вступить в реакцию с цианидами, об-

разуя тиоцианаты, а также мешать дальнейшему определению, к пробе добавляют соль кадмия или свинца.

20.3. РД 52.24.519. Массовая концентрация цианидов и тиоцианатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с барбитуровой (тиобарбитуровой) кислотой

20.3.1. Область применения

20.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации токсичных (легкоразлагаемых) и общих цианидов в диапазоне от 0,005 мг/дм³ до 0,300 мг/дм³ и массовой концентрации тиоцианатов в диапазоне от 0,010 мг/дм³ до 0,250 мг/дм³ в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом.

20.3.1.2. Допускается выполнение измерений в пробах с массовой концентрацией цианидов и тиоцианатов, превышающей 0,300 мг/дм³ и 0,250 мг/дм³, соответственно, при разбавлении пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы концентрация цианидов и тиоцианатов в разбавленной пробе находилась в пределах указанных в 20.3.1.1. диапазонов концентраций.

20.3.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

20.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

20.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 20.1 и 20.2.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией цианидов свыше 0,300 мг/дм³ и тиоцианатов свыше 0,250 мг/дм³ после соответствующего разбавления границы погрешности измерений массовой концентрации цианидов и тиоцианатов $\pm\Delta$ в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (20.1)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации в

разбавленной пробе, рассчитанный согласно таблицам 20.1 и 20.2;

η – степень разбавления.

Таблица 20.1.

Диапазон измерений массовой концентрации цианидов, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации цианидов X , мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 0,005 до 0,100 включ.	$0,042 \cdot X$	$0,062 \cdot X$	$0,043 \cdot X$	$0,13 \cdot X$
Св. 0,100 до 0,300 включ.	0,004	0,007	$0,022 \cdot X$	0,016

Таблица 20.2.

Диапазон измерений массовой концентрации тиоцианатов, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации тиоцианатов X , мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
С барбитуровой кислотой				
От 0,010 до 0,250 включ.	$0,0005 + 0,037 \cdot X$	$0,0004 + 0,078 \cdot X$	$0,073 \cdot X$	$0,0032 + 0,11 \cdot X$
С тиобарбитуровой кислотой				
От 0,010 до 0,250 включ.	$0,0006 + 0,028 \cdot X$	$0,090 \cdot X$	$0,0005 + 0,044 \cdot X$	$0,18 \cdot X$

Предел обнаружения цианидов составляет 0,002 мг/дм³, тиоцианатов – 0,004 мг/дм³.

20.3.2.2. См. 15.3.2.2.

20.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

20.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

20.3.3.1.1. Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др.).

20.3.3.1.2. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по

ГОСТ Р 53228-2008.

20.3.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

20.3.3.1.4. pH-метр или иономер любого типа (pH-150, pH-155, Экотест-2000, Анион-410 и др.) с комплектом электродов.

20.3.3.1.5. ГСО состава водных растворов ионов роданида (тиоцианата) ГСО 7958-2001.

20.3.3.1.6. Колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 исполнения 2, 2а вместимостью: 25 см³ – 11 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 5 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

20.3.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 7 шт.; 2 см³ – 5 шт.; 5 см³ – 6 шт.; 10 см³ – 5 шт.

20.3.3.1.8. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 10 см³ – 5 шт.; 20 см³ – 2 шт.

20.3.3.1.9. Бюретка не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29251-91 вместимостью 25 см³ – 1 шт.

20.3.3.1.10. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 4 шт.; 25 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.

20.3.3.1.11. Мензурки по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

20.3.3.1.12. Установка из стекла для отдувки цианидов: круглодонная колба К-1 вместимостью 250 см³ с конусным шлифом 29/32, насадка к склянке для промывания газов типа СН с конусным шлифом 29/32, каплеуловитель, склянка для промывания газов исполнения СПЖ вместимостью 250 см³ по ГОСТ 25336-82, поглотительный сосуд (цилиндр мерный исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ и пипетка Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000, либо поглотитель с пористой пластиной, либо поглотитель Рихтера).

20.3.3.1.13. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 400 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 2 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

20.3.3.1.14. Стаканы Н-2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 150 см³ – 2 шт.

20.3.3.1.15. Колбы конические Кн-2, ТХС по ГОСТ 25336-82 с притертыми или пластиковыми пробками вместимостью: 25 см³ – 11 шт.; 250 см³ – 3 шт.

20.3.3.1.16. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 5 шт.; 56 мм – 2 шт.

20.3.3.1.17. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 3 шт.

20.3.3.1.18. Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 – 6 шт.

20.3.3.1.19. Шпатель по ГОСТ 9147-80.

20.3.3.1.20. Выпарительная чашка № 5 по ГОСТ 9147-80 вместимостью 250 см³ – 1 шт.

20.3.3.1.21. Микрокомпрессор аквариумный с расходом не менее 0,5 дм³/мин.

20.3.3.1.22. Водоструйный насос по ГОСТ 25336-82.

20.3.3.1.23. Баня водяная терморегулируемая, например баня четырехместная водяная ЛАБ ТБ-4.

20.3.3.1.24. Ротаметр РМФК-0,1 ГУЗ по ТУ 4213-002-48318935-99 или другого типа с диапазоном измерения воздушного потока от 100 см³/мин.

20.3.3.1.25. Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

20.3.3.1.26. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

20.3.3.1.27. Холодильник бытовой.

20.3.3.1.28. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

20.3.3.1.29. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб вместимостью 0,25 дм³, 0,5 дм³.

20.3.3.1.30. Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,25 дм³, 0,5 дм³.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 20.3.3.1.

20.3.3.2. Реактивы и материалы

20.3.3.2.1. Калий роданистый (тиоцианат калия) по ГОСТ 4139-75, ч.д.а. (при отсутствии ГСО).

20.3.3.2.2. Калий железосинеродистый (гексацианоферрат (III) калия) по ГОСТ 4206-75, ч.д.а.

20.3.3.2.3. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

20.3.3.2.4. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

20.3.3.2.5. Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, ч.д.а.

20.3.3.2.6. Натрий фосфорнокислый однозамещенный 2-водный (дигидрофосфат натрия) по ГОСТ 245-76, ч.д.а.

20.3.3.2.7. Натрий уксуснокислый 3-водный (ацетат натрия) по ГОСТ 199-78, ч.д.а.

20.3.3.2.8. Цинк уксуснокислый 2-водный (далее - ацетат цинка) по ГОСТ 5823-78, ч.д.а.

20.3.3.2.9. Кадмий уксуснокислый 2-водный (далее - ацетат кадмия), импортный.

20.3.3.2.10. Натрий серноватисто-кислый, 5-водный (далее - тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а.

20.3.3.2.11. Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, ч.д.а.

20.3.3.2.12. Калий йодистый (йодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а.

20.3.3.2.13. Барбитуровая кислота по ТУ 6-09-512-75, ч., или тиобарбитуровая кислота по ТУ 6-09-2538-77, ч.д.а.

20.3.3.2.14. Пиридин по ГОСТ 13647-78, ч.д.а.

20.3.3.2.15. Натрий N-хлор-п-толуолсульфамид (хлорамин Т) 1-водный, по ТУ 6-09-11-1218-79, ч., или натрия гипохлорит, полученный в соответствии с приложением X (часть 1).

20.3.3.2.16. Калий двуххромовокислый (далее - дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч.

20.3.3.2.17. Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

20.3.3.2.18. Олово (II) хлорид, 2-водное по ТУ 6-09-5393-88, ч.

20.3.3.2.19. Кальций окись по ГОСТ 8677-76, ч.

20.3.3.2.20. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

20.3.3.2.21. Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-95.

20.3.3.2.22. Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 20.3.3.2.

20.3.3.3. Дополнительное оборудование, реактивы и материалы для получения гипохлорита натрия

20.3.3.3.1. Воронка капельная по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см³ – 1 шт.

20.3.3.3.2. Скрепки для промывания газов СН-1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 см³ – 2 шт.

20.3.3.3.3. Скрепка для промывания газов СН-2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 200 см³ – 1 шт.

20.3.3.3.4. Колба для перегонки (колба круглодонная с отводом), тип КП, исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 см³ – 1 шт.

20.3.3.3.5. Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

20.3.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации цианидов и тиоцианатов фотометрическим методом основано на превращении цианидов и тиоцианатов под действием активного хлора в хлорциан, реагирующий с пиридином с образованием глютаконового альдегида, который, в свою очередь, образует с барбитуровой кислотой и ее производными интенсивно окрашенные полиметиновые красители.

Максимум оптической плотности полученных красителей наблюдается при 584 нм для барбитуровой кислоты и при 635 нм для тиобарбитуровой кислоты.

Выделение из воды и концентрирование легкоразлагаемых цианидов и циановодородной кислоты проводится путем отдувки HCN из горячего раствора в присутствии уксуснокислого буферного раствора (рН 4) и поглощении ее щелочью. Тиоцианаты при отдувке в поглотительный раствор не переходят.

Общие цианиды выделяют из воды и концентрируют путем отдувки из сильноокислой среды в присутствии сульфата меди и хлорида олова (II).

Тиоцианаты определяют в отдельной аликвоте после удаления цианидов при упаривании проб.

20.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

20.3.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации цианидов и тиоцианатов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

20.3.5.2. См. 19.3.5.2.

20.3.5.3. См. 15.3.5.3.

20.3.5.4. Получение гипохлорита натрия, а также концентрирование и определение цианидов и тиоцианатов следует проводить при включенной вытяжной вентиляции.

20.3.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 2 лет и освоившие методику.

20.3.7. Условия выполнения измерений

См. 15.4.7.1.

20.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 0,25 дм³ при определении цианидов, 0,4 дм³ – при определении цианидов и тиоцианатов.

Пробы помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой. Если анализ не может быть произведен в день отбора пробы, ее консервируют, добавляя на каждые 100 см³ пробы 3 см³ раствора ацетатов кадмия и цинка и 2 см³ раствора гидроксида натрия, 2 моль/дм³. Хранить пробу до анализа следует при температуре от 3 °С до 6 °С не более 5 сут. Незаконсервированную пробу допустимо хранить при температуре от 3 °С до 6 °С не более 1 сут.

20.3.9. Подготовка к выполнению измерений

20.3.9.1. Приготовление растворов и реактивов

20.3.9.1.1. Раствор ацетата кадмия и ацетата цинка

Растворяют 100 г ацетата кадмия и 100 г ацетата цинка в 1 дм³ дистиллированной воды. Раствор устойчив.

20.3.9.1.2. Ацетатный буферный раствор, рН 4,0 ± 0,1

Помещают в мензурку вместимостью 1 дм³ 136 г ацетата натрия, добавляют 500 см³ дистиллированной воды, затем приливают 360 см³ ледяной уксусной кислоты и перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения. Доводят раствор в мензурке дистиллированной водой до объема 1000 см³ и вновь тщательно перемешивают. Проверяют рН буферного раствора по рН-метру, корректируя при необходимости добавлением ацетата натрия или уксусной кислоты.

Раствор хранят в плотно закрытой склянке темного стекла в течение месяца при комнатной температуре и в течение 3 месяцев при температуре от 4 °С до 6 °С.

20.3.9.1.3. Раствор гидроксида натрия, 2 моль/дм³

Растворяют 40 г гидроксида натрия в 500 см³ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

20.3.9.1.4. Раствор гидроксида натрия, 0,2 моль/дм³

Растворяют 4 г гидроксида натрия в 500 см³ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

20.3.9.1.5. Раствор гидроксида натрия, 0,04 моль/дм³

К 500 см³ дистиллированной воды приливают 10 см³ раствора гидроксида натрия, 2 моль/дм³, и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

20.3.9.1.6. Раствор дигидрофосфата натрия, рН 4,4

Растворяют 78 г дигидрофосфата натрия в 430 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в темном прохладном месте до появления хлопьев.

20.3.9.1.7. Раствор хлорамина Т, 1%-ный

Растворяют 1 г хлорамина Т в 99 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в темной плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 дней. Для приготовления раствора не допускается использовать препарат хлорамина Т с истекшим сроком хранения.

20.3.9.1.8. Раствор пиридин-барбитурового реагента (ПБР) или пиридин-тиобарбитурового реагента (ПтБР)

Помещают 3,0 г барбитуровой или тиобарбитуровой кислоты в мерную колбу вместимостью 100 см³, смачивают её дистиллированной водой, добавляют 15 см³ пиридина, тщательно перемешивают. Добавляют 6 см³ концентрированной соляной кислоты и дистиллированной воды до объема 100 см³, вновь перемешивают.

Раствор реагента хранят в темном прохладном месте в течение месяца. При появлении осадка раствор не используют.

20.3.9.1.9. Раствор соляной кислоты, 0,1 моль/дм³

К 1 дм³ дистиллированной воды приливают 8,8 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив.

20.3.9.1.10. Раствор соляной кислоты, 1:1

Смешивают равные объемы дистиллированной воды и концентрированной соляной кислоты. Хранят в стеклянной посуде.

20.3.9.1.11. Раствор сульфата меди, 200 г/дм³

Помещают в мензурку вместимостью 250 см³ 50 г сульфата меди, добавляют дистиллированной воды до объема 250 см³ и перемешива-

ют до растворения. Раствор устойчив.

20.3.9.1.12. Раствор хлорида олова, 35 %-ный

Помещают в стакан вместимостью 100 см³ 25 г хлорида олова, добавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты, 36 см³ дистиллированной воды и перемешивают. При хранении в плотно закрытой склянке в холодильнике раствор устойчив в течение 2 недель.

20.3.9.1.13. Гипохлорит натрия, концентрированный раствор

Получение концентрированного раствора гипохлорита натрия и определение массовой доли активного хлора в концентрированном растворе выполняют в соответствии с приложением X и разделом 8.2.7.9 (часть 1).

20.3.9.1.14. Раствор гипохлорита натрия, 0,1 % активного хлора

Смешивают 1,0 см³ концентрированного раствора гипохлорита с раствором гидроксида натрия, 0,04 моль/дм³, объем которого равен $10 \cdot (C_{\text{ак}} - 0,1)$, см³, где $C_{\text{ак}}$ – массовая доля активного хлора в концентрированном растворе гипохлорита. При хранении в темной плотно закрытой склянке в холодильнике раствор устойчив не более суток.

20.3.9.1.15. Суспензия оксида кальция

В стакан помещают 100 см³ дистиллированной воды, добавляют 1,0 г оксида кальция и перемешивают. Полученную суспензию переносят в склянку для промывания газов СПЖ вместимостью 250 см³.

20.3.9.1.16. Раствор дихромата калия, 2%-ный

В 50 см³ дистиллированной воды растворяют 1,0 г дихромата калия. Хранят раствор в склянке темного стекла с притертой пробкой не более 6 мес.

20.3.9.2. Приготовление градуировочных растворов

20.3.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией тиоцианат-ионов 1,00 мг/см³, что соответствует 0,448 мг/см³ цианид-ионов. Вскрывают ампулу ГСО и ее содержимое переносят в сухую чистую градуированную пробирку. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией цианидов 0,0202 мг/см³ (20,2 мкг/см³) отбирают 4,50 см³ образца с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см³ и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см³. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой склянке темного стекла при комнатной температуре не более недели, в холодильнике – в течение 2 недель.

20.3.9.2.2. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией цианид-ионов 2,0 мкг/см³ с помощью чистой су-

хой пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см^3 отбирают $10,0\text{ см}^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией цианид-ионов $20,2\text{ мкг/см}^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят до метки раствором гидроксида натрия, $0,04\text{ моль/дм}^3$, и перемешивают. Раствор используют в течение рабочего дня.

20.3.9.2.3. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией тиоцианатов $0,0040\text{ мг/см}^3$ ($4,0\text{ мкг/см}^3$) с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 1 см^3 отбирают $1,00\text{ см}^3$ ГСО, помещают его в мерную колбу вместимостью 250 см^3 , доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор используют в течение рабочего дня.

20.3.9.2.4. Если массовая концентрация тиоцианат-ионов в ГСО не равна точно $1,00\text{ мг/см}^3$, рассчитывают массовую концентрацию цианид-ионов и тиоцианат-ионов в полученных градуировочных растворах в соответствии с концентрацией конкретного образца.

20.3.9.2.5. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор тиоцианат-ионов, приготовленный из тиоцианата калия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении В.12.

20.3.9.3. Установление градуировочной зависимости

20.3.9.3.1. Установление градуировочной зависимости для определения цианидов с ПБР

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 25 см^3 приливают около 20 см^3 раствора гидроксида натрия, $0,04\text{ моль/дм}^3$. С помощью градуированных пипеток вместимостью $1, 2$ и 5 см^3 в колбы приливают $0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0\text{ см}^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией цианидов $2,0\text{ мкг/см}^3$, доводят объемы растворов в колбах до метки раствором гидроксида натрия, $0,04\text{ моль/дм}^3$, и перемешивают. Содержание цианидов в полученных образцах составляет $0,4; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0\text{ мкг}$.

С помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см^3 отбирают по $10,0\text{ см}^3$ каждого из полученных растворов, помещают их в сухие конические колбы вместимостью 25 см^3 и далее проводят определение цианидов согласно 20.3.10.1.3 - 20.3.10.1.4. Одновременно выполняют холостой опыт, используя 10 см^3 раствора гидроксида натрия, $0,04\text{ моль/дм}^3$.

Оптическую плотность градуировочных образцов измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности градуировочных образцов.

Градуировочную зависимость оптической плотности градуировочных образцов от содержания цианидов рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при замене измерительного прибора, использовании новой партии хлорамина Т или барбитуровой кислоты, но не реже 1 раза в год.

20.3.9.3.2. Установление градуировочной зависимости для определения цианидов с ПтБР

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 25 см³ приливают около 20 см³ раствора гидроксида натрия, 0,04 моль/дм³. С помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 5 и 10 см³ в колбы приливают 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см³ градуировочного раствора с массовой концентрацией цианидов 2,0 мкг/см³, доводят объемы растворов в колбах до метки раствором гидроксида натрия, 0,04 моль/дм³, и перемешивают. Содержание цианидов в полученных образцах составляет 0,4; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20 мкг.

С помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см³ отбирают по 10,0 см³ каждого из полученных растворов, помещают их в сухие конические колбы вместимостью 25 см³ и далее проводят определение согласно 20.3.10.1.3 - 20.3.10.1.4. Одновременно выполняют холостой опыт, используя 10 см³ раствора гидроксида натрия, 0,04 моль/дм³.

Оптическую плотность градуировочных образцов с содержанием цианидов от 0,4 мкг до 8,0 мкг измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см, образцов с содержанием цианидов от 4,0 мкг до 20,0 мкг – в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта измеряют в обеих кюветах. Значения оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности градуировочных образцов.

Градуировочные зависимости оптической плотности градуировочных образцов от содержания цианидов для каждого из диапазонов измерений рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают при замене измерительного прибора, использовании новой партии хлорамина Т или тиобарбитуровой кислоты, но не реже 1 раза в год.

20.3.9.3.3. Установление градуировочной зависимости для определения тиоцианатов с ПБР

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 25 см^3 с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 2 и 5 см^3 приливают 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; $3,0\text{ см}^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией тиоцианатов $4,0\text{ мкг/см}^3$ и доводят объемы растворов в колбах до метки дистиллированной водой. Содержание тиоцианатов в полученных образцах составляет 0,8; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; $12,0\text{ мкг}$.

С помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см^3 отбирают по $10,0\text{ см}^3$ каждого из полученных растворов, помещают их в сухие конические колбы вместимостью 25 см^3 и проводят определение согласно 20.3.10.1.3 - 20.3.10.1.4. Одновременно выполняют холостой опыт, используя 10 см^3 дистиллированной воды.

Оптическую плотность градуировочных образцов измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности градуировочных образцов.

Градуировочную зависимость оптической плотности градуировочных образцов от содержания тиоцианатов рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при замене измерительного прибора, использовании новой партии хлорамина Т или барбитуровой кислоты, но не реже 1 раза в год.

20.3.9.3.4. Установление градуировочной зависимости для определения тиоцианатов с ПтБР

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 25 см^3 с помощью градуированных пипеток 1, 5 и 10 см^3 приливают 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; $10,0\text{ см}^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией тиоцианатов $4,0\text{ мкг/см}^3$ и доводят объемы растворов в колбах до метки дистиллированной водой. Содержание тиоцианатов в полученных образцах составляет 0,8; 2,0; 4,0; 8,0; 16,0; 24,0; 32,0; $40,0\text{ мкг}$.

С помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см^3 отбирают по $10,0\text{ см}^3$ каждого из полученных растворов, помещают их в сухие конические колбы вместимостью 25 см^3 и проводят определение согласно 20.3.10.1.3-20.3.10.1.4. Одновременно выполняют холостой опыт, используя 10 см^3 дистиллированной воды.

Оптическую плотность градуировочных образцов с содержанием тиоцианатов от 0,8 мкг до 16,0 мкг измеряют в кювете с толщиной по-

глощающего слоя 3 см, образцов с содержанием тиоцианатов от 8,0 мкг до 40,0 мкг – в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта измеряют в обеих кюветах. Значения оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности градуировочных образцов.

Градуировочные зависимости оптической плотности градуировочных образцов от содержания тиоцианатов для каждого из диапазонов измерений рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают при замене измерительного прибора, использовании новой партии хлорамина Т или тиобарбитуровой кислоты, но не реже 1 раза в год.

20.3.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

20.3.9.4.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового буферного раствора, раствора хлорирующего агента, ПБР или ПтБР. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 20.3.9.3 (не менее трех для каждой градуировочной зависимости).

Допускается проводить контроль стабильности градуировочной характеристики для одной зависимости, если другие зависимости не будут использованы для расчета концентрации цианидов или тиоцианатов в анализируемых пробах воды.

20.3.9.4.2. См. 2.5.3, часть 1, и таблицу 20.3.

20.3.10. Выполнение измерений

20.3.10.1. Выполнение измерений массовой концентрации токсичных цианидов

20.3.10.1.1. Собирают установку для отдувки цианидов, схема которой представлена на рисунке 20.3.

В качестве поглотительного сосуда могут быть использованы мерный цилиндр вместимостью 10 см³, в который почти до дна цилиндра опущена стеклянная трубка диаметром 5-6 мм с сильно оттянутым концом (пипетка Пастера), либо поглотитель с пористой пластиной, либо поглотитель Рихтера. При использовании цилиндра для подачи воздуха может использоваться только микрокомпрессор. Если в качестве поглотительного сосуда используются поглотитель с по-

ристой пластиной или поглотитель Рихтера, может использоваться как микрокомпрессор, так и вакуум-насос, который подсоединяется к выходному отростку поглотителя. Элементы установки соединяются стеклянными или тефлоновыми трубками, которые пристыковываются друг к другу и к элементам установки отрезками трубок из силиконовой резины подходящего диаметра.

Таблица 20.3

Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания цианидов или тиоцианатов в образцах при контроле стабильности градуировочной зависимости

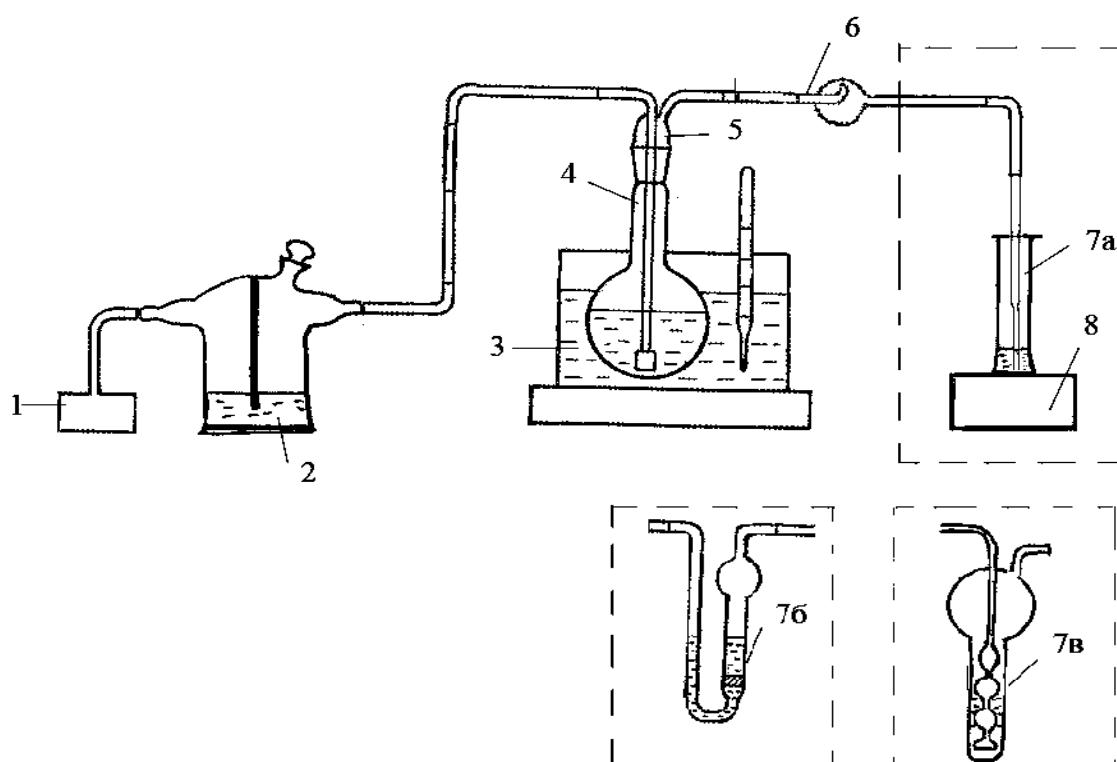
Реагент	Приписанное значение содержания в образце С, мкг		Допустимое расхождение d, мкг	
	Цианиды	Тиоцианаты	Цианиды	Тиоцианаты
ПБР	0,4	0,8	0,03	0,10
	1,0	2,0	0,06	0,20
	2,0	4,0	0,12	0,35
	3,0	6,0	0,19	0,51
	4,0	8,0	0,25	0,66
	5,0	10,0	0,31	0,82
	6,0	12,0	0,37	0,98
ПтБР	0,4	0,8	0,03	0,08
	1,0	2,0	0,06	0,18
	2,0	4,0	0,12	0,36
	4,0	8,0	0,25	0,72
	8,0	16,0	0,50	1,4
	12,0	24,0	0,70	2,2
	16,0	32,0	0,70	2,2
	20,0	40,0	0,70	2,2

Для очистки воздуха используется склянка СПЖ, в которую помещают насыщенный раствор оксида кальция. Если насадка, через которую подается воздух в колбу для отдувки, не имеет на конце шарика с отверстиями, к ней следует присоединить керамический распылитель для аквариумного микрокомпрессора, промытый раствором соляной кислоты и дистиллированной водой.

Скорость продувки устанавливают 180-200 см³/мин. Измерение скорости воздушного потока проводится ротаметром на выходе из каплеуловителя, если используется микрокомпрессор, или на входе склянки СПЖ, если используется водоструйный насос.

20.3.10.1.2. Мерным цилиндром вместимостью 100 см³ отбирают 100 см³ анализируемой воды и помещают ее в круглодонную колбу для отдувки вместимостью 250 см³. Если проба была законсервирована, то перед отбором аликвоты нужно тщательно, не менее 3 мин, пе-

ремешивать пробу и отобрать дополнительно еще 5 см³ пробы для учета разбавления её за счет добавления консервантов. Законсервированную пробу нейтрализуют соляной кислотой (1:1) до pH 5-6 по универсальной индикаторной бумаге. Добавляют 10 см³ ацетатного буферного раствора, соединяют элементы установки (см. рис. 20.3), опускают круглодонную колбу в водяную баню, нагретую до температуры от 92 °С до 95 °С, включают микрокомпрессор или вакуум-насос и проводят отдувку в течение 40 мин, поглощая выделяющуюся HCN в поглотительном сосуде, куда предварительно приливают 4,0 см³ раствора гидроксида натрия, 0,20 моль/дм³.



1 – микрокомпрессор; 2 – склянка для промывания газов СПЖ; 3 – водяная баня с терморегулятором; 4 – круглодонная колба; 5 – насадка к склянке для промывания газов СН; 6 – каплеуловитель; 7 – поглотительный сосуд (7а – цилиндр мерный с пипеткой Пастера; 7б – поглотитель с пористой пластиной; 7в – поглотитель Рихтера); 8 – подставка

Рис. 20.3. Схема установки для отдувки цианидов

20.3.10.1.3. Полученный концентрат из поглотительного сосуда количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³, обмывая стенки поглотительного сосуда дистиллированной водой, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Затем пипеткой с одной отметкой вместимостью 10 см³ отбирают 10,0 см³ по-

лученного раствора, переносят его в сухую коническую колбу вместимостью 25 см³, добавляют 1,0 см³ раствора дигидрофосфата натрия, перемешивают и приливают 0,4 см³ раствора гипохлорита натрия с концентрацией активного хлора 0,1 % (или 0,4 см³ раствора хлорамина Т с концентрацией активного хлора 1 %). Сразу же закрывают колбу пробкой и перемешивают пробу легкими круговыми движениями 5-6 с. Затем добавляют 2 см³ ПБР (или ПтБР), закрывают пробкой и вновь перемешивают круговыми движениями в течение 10 с. При использовании в качестве хлорирующего агента хлорамина Т добавление ПБР (ПтБР) следует проводить через 1-1,5 мин после приливания хлорамина Т.

Одновременно с серией анализируемых проб выполняют обработку холостой пробы (без отгонки), используя 10 см³ раствора гидроксида натрия 0,04 моль/дм³.

20.3.10.1.4. Через 10-12 мин (не более!) измеряют оптическую плотность анализируемых и холостой проб относительно дистиллированной воды на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 584 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – при 590 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см при использовании ПБР. При использовании ПтБР измерения проводят на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 635 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – при 670 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см или 1 см в зависимости от интенсивности окраски пробы. Величину оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

20.3.10.1.5. Если измеренная оптическая плотность превышает таковую для последней точки градуировочной зависимости, отбирают меньшую аликвоту концентрата (от 2,0 до 5,0 см³), доводят до объема 10 см³ дистиллированной водой и проводят повторное измерение. Если и в этом случае оптическая плотность пробы выйдет за пределы градуировочной зависимости, следует повторить определение, разбавляя исходную пробу воды таким образом, чтобы концентрация цианидов в разбавленной пробе была в пределах от 0,10 до 0,30 мг/дм³.

20.3.10.2. Выполнение измерений массовой концентрации общих цианидов

20.3.10.2.1. Мерным цилиндром вместимостью 100 см³ отбирают 100 см³ анализируемой воды и помещают ее в круглодонную колбу

для отдувки вместимостью 250 см^3 . Если проба была законсервирована, то перед отбором аликвоты нужно тщательно, не менее 3 мин, перемешивать пробу и отобрать дополнительно еще 5 см^3 пробы для учета разбавления её за счет добавления консервантов. Добавляют 10 см^3 раствора сульфата меди, 200 г/дм^3 , 2 см^3 35 %-ного раствора хлорида олова и 10 см^3 концентрированной соляной кислоты. Соединяют элементы установки, опускают круглодонную колбу в водяную баню, нагретую до $92-95\text{ }^\circ\text{C}$, включают микрокомпрессор или вакуум-насос и проводят отдувку в течение 60 мин, поглощая выделяющуюся HCN в поглотительном сосуде, куда предварительно приливают $4,0\text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия, $0,20\text{ моль/дм}^3$.

20.3.10.2.2. Далее проводят измерение концентрации цианидов согласно 20.3.10.1.3-20.3.10.1.5.

20.3.10.3. Выполнение измерений массовой концентрации тиоцианатов

Мерным цилиндром вместимостью 100 см^3 отбирают 100 см^3 анализируемой воды и помещают ее в стакан вместимостью 150 см^3 . Если проба была законсервирована, то перед отбором аликвоты нужно тщательно, не менее 3 мин, перемешивать пробу и отобрать дополнительно еще 5 см^3 пробы для учета её разбавления за счет добавления консервантов. После этого, используя рН-метр, доводят рН пробы до $4,0 \pm 0,2$ с помощью раствора соляной кислоты $0,1\text{ моль/дм}^3$, если проба не была законсервирована, или растворами соляной кислоты 1:1 и $0,1\text{ моль/дм}^3$, если проба была законсервирована. Далее переносят пробу в фарфоровую чашку вместимостью 150 см^3 , ополаскивают электроды и стакан небольшим количеством дистиллированной воды (не более 5 см^3) и переносят промывные воды в ту же чашку. Упаривают пробу до объема примерно $15-20\text{ см}^3$ на кипящей водяной бане. После охлаждения примерно до $40-50\text{ }^\circ\text{C}$ фильтруют пробу в мерную колбу вместимостью 25 см^3 через фильтр «белая лента» диаметром не более 6 см, предварительно промытый горячей дистиллированной водой. Дважды ополаскивают выпарительную чашку $2-3\text{ см}^3$ горячей дистиллированной воды и фильтруют промывную воду через тот же фильтр в ту же мерную колбу. Доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Затем пипеткой с одной отметкой вместимостью 10 см^3 отбирают $10,0\text{ см}^3$ полученного раствора, переносят в коническую колбу вместимостью 25 см^3 и проводят определение тиоцианатов, аналогично определению цианидов (см. 20.3.10.1.3 - 20.3.10.1.5).

20.3.10.4. Мешающие влияния и их устранение

Мешающее влияние сульфидов устраняют добавлением солей кадмия и цинка при определении легкоразлагаемых цианидов и добавлением соли меди при определении общих цианидов.

В случае присутствия в пробе трудно разлагаемого цианида меди (I), при определении общих цианидов в сточных водах к пробе добавляют для окисления 1 см³ 2 %-ного раствора дихромата калия.

Формальдегид мешает определению цианидов за счет образования циангидринов, которые при нагревании переходят в нитрилы, не отгоняющиеся из воды и не реагирующие с ПБР или ПтБР. Мешающее влияние формальдегида проявляется при концентрации, превышающей концентрацию цианидов более чем в 500 раз.

При определении легкоразлагаемых соединений цианидов добавление солей цинка и кадмия предотвращает частичное разложение гексацианоферрат-ионов.

20.3.11. Вычисление результатов измерений

20.3.11.1. Массовую концентрацию цианидов или тиоцианатов X , мг/дм³, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot b \cdot 1000}{V \cdot 1000}, \quad (20.2)$$

где C – содержание цианидов (тиоцианатов), найденное по градуировочной зависимости, мкг;

V – объём аликвоты пробы воды, взятый для анализа, см³;

b – поправочный коэффициент, учитывающий потери определяемого компонента.

Для тиоцианатов коэффициент b принимает значение 1,1; для цианидов коэффициент находят для конкретной установки в соответствии с приложением Н. Ориентировочное значение коэффициента b при определении цианидов составляет 1,2.

20.3.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{)}, \quad (20.3)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации цианидов или тиоцианатов, мг/дм³ (см. таблицы 20.1 и 20.2).

20.3.11.3. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

20.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

20.3.12.1. Общие положения

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

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

20.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

20.3.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

20.3.12.2.1. Контроль повторяемости осуществляют для одной пробы из серии 10-12 рабочих проб. Для этого отобранную пробу воды делят на две части и выполняют измерения в соответствии с разделом 20.3.10 одновременно в обеих аликвотах.

20.3.12.2.2. См. 2.5.2.1, часть 1.

20.3.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

20.3.12.3.1. Для цианидов проводится оперативный контроль процедуры выполнения измерений массовой концентрации общих цианидов; в качестве добавки при этом используется раствор гексацианоферрата калия, методика приготовления которого приведена в приложении В.13.

20.3.12.3.2. См. 2.5.2.5, часть 1.

20.3.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

20.4. РД 52.24.520. Массовая концентрация цианидов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с никотинамидом

20.4.1. Область применения

20.4.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации токсичных (легкоразлагаемых) и общих цианидов в диапазоне от 0,005 мг/дм³ до 0,300 мг/дм³ в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом.

20.4.1.2. Допускается выполнение измерений в пробах с массовой концентрацией цианидов, превышающей 0,300 мг/дм³, при разбавлении пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы концентрация цианидов в разбавленной пробе находилась в пределах указанного в 20.4.1.1 диапазона концентраций.

20.4.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

20.4.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

20.4.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 20.4.

Таблица 20.4

Диапазон измерений массовой концентрации цианидов, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации цианидов X , мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
От 0,005 до 0,300 включ.	$0,0001+0,011 \cdot X$	$0,0008+0,020 \cdot X$	$0,0003+0,027 \cdot X$	$0,0014+0,046 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией цианидов свыше 0,300 мг/дм³ после соответствующего разбавления границы погрешности измерений ($\pm\Delta$) массовой концентрации цианидов в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (20.4)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации в разбавленной пробе, рассчитанный согласно таблице 20.4;

η – степень разбавления.

Предел обнаружения цианидов составляет 0,003 мг/дм³.

20.4.2.2. См. 15.3.2.2.

20.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

20.4.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

20.4.3.1.1. Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др.).

20.4.3.1.2. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

20.4.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

20.4.3.1.4. pH-метр или иономер любого типа (pH-150, pH-155, Экотест-2000, Анион-410 и др.) с комплектом электродов.

20.4.3.1.5. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов роданида (тиоцианат-ионов) ГСО 7958-2001 (далее ГСО).

20.4.3.1.6. Колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 исполнения 2, 2а вместимостью: 25 см³ – 12 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 4 шт.; 200 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

20.4.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 5 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 5 шт.; 10 см³ – 4 шт.

20.4.3.1.8. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 10 см³ – 2 шт.; 20 см³ – 1 шт.

20.4.3.1.9. Бюретка не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29251-91 вместимостью 25 см³ – 1 шт.

20.4.3.1.10. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 4 шт.; 25 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 2 шт.

20.4.3.1.11. Установка из стекла для отдувки цианидов: круглодонная колба К-1 вместимостью 250 см^3 с конусным шлифом 29/32, насадка к склянке для промывания газов типа СН с конусным шлифом 29/32, каплеуловитель, склянка для промывания газов исполнения СПЖ вместимостью 250 см^3 по ГОСТ 25336-82, поглотительный сосуд (цилиндр мерный исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см^3 и пипетка Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000, либо поглотитель с пористой пластиной, либо поглотитель Рихтера).

20.4.3.1.12. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см^3 – 2 шт.; 100 см^3 – 2 шт.; 400 см^3 – 1 шт.; 600 см^3 – 4 шт.; 1000 см^3 – 1 шт.

20.4.3.1.13. Мензурки по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 см^3 – 1 шт.; 1000 см^3 – 1 шт.

20.4.3.1.14. Колбы конические Кн-2, ТХС по ГОСТ 25336-82 с притертыми пробками вместимостью: 25 см^3 – 12 шт.; 250 см^3 – 3 шт.

20.4.3.1.15. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 4 шт.

20.4.3.1.16. Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 – 2 шт.

20.4.3.1.17. Шпатель по ГОСТ 9147-80.

20.4.3.1.18. Микрокомпрессор аквариумный с расходом не менее $0,5\text{ дм}^3/\text{мин}$.

20.4.3.1.19. Вакуумный насос любого типа (далее – вакуум-насос), например, водоструйный насос по ГОСТ 25336-82.

20.4.3.1.20. Баня водяная терморегулируемая, например, баня четырехместная водяная ЛАБ ТБ-4.

20.4.3.1.21. Ротаметр РМФК-0,1 ГУЗ по ТУ 4213-002-48318935-99 или другого типа с диапазоном измерения воздушного потока от $100\text{ см}^3/\text{мин}$.

20.4.3.1.22. Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

20.4.3.1.23. Холодильник бытовой.

20.4.3.1.24. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

20.4.3.1.25. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

20.4.3.1.26. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб вместимостью $0,25\text{ дм}^3$.

20.4.3.1.27. Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью $0,25\text{ дм}^3$, $0,5\text{ дм}^3$ и $1,0\text{ дм}^3$.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 20.4.3.1.

20.4.3.2. Реактивы и материалы

20.4.3.2.1. Калий роданистый (тиоцианат калия) по ГОСТ 4139-75, ч.д.а. (при отсутствии ГСО).

20.4.3.2.2. Калий железосинеродистый (гексацианоферрат (III) калия) по ГОСТ 4206-75, ч.д.а.

20.4.3.2.3. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

20.4.3.2.4. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

20.4.3.2.5. Кислота уксусная по ГОСТ 61-75, ч.д.а.

20.4.3.2.6. Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат натрия) по ГОСТ 4201-79, х.ч.

20.4.3.2.7. Натрий уксуснокислый 3-водный (ацетат натрия) по ГОСТ 199-78, ч.д.а.

20.4.3.2.8. Калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч.

20.4.3.2.9. Цинк уксуснокислый 2-водный (ацетат цинка) по ГОСТ 5823-78, ч.д.а.

20.4.3.2.10. Кадмий уксуснокислый 2-водный (ацетат кадмия) по ГОСТ 5824-79, ч.д.а.

20.4.3.2.11. Калий йодистый (йодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а.

20.4.3.2.12. Натрий серноватистоокислый 5-водный (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а.

20.4.3.2.13. Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, ч.д.а.

20.4.3.2.14. Никотиновой кислоты амид (никотинамид) по ТУ 6-09-08-852-82, ч.

20.4.3.2.15. Натрий N-хлор-п-толуолсульфамид (хлорамин Т) 1-водный по ТУ 6-09-11-1218-79, ч. или натрия гипохлорит, полученный в соответствии с приложением X (часть 1).

20.4.3.2.16. Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

20.4.3.2.17. Олово (II) хлорид 2-водное по ТУ 6-09-5393-88, ч.

20.4.3.2.18. Кальций окись по ГОСТ 8677-76, ч.

20.4.3.2.19. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

20.4.3.2.20. Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 20.4.3.2.

20.4.3.3. Дополнительное оборудование, реактивы и материалы для получения гипохлорита натрия
См. 20.3.3.3.

20.4.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации цианидов фотометрическим методом основано на превращении цианидов под действием активного хлора в хлорциан, реагирующий с никотиномидом с образованием интенсивно окрашенного полиметинового красителя.

Максимум оптической плотности красителя наблюдается при 400-402 нм.

Выделение из воды и концентрирование легкоразлагаемых цианидов и циановодородной кислоты проводится путем отдувки HCN из горячего раствора в присутствии уксуснокислого буферного раствора (рН 4) и поглощении ее щелочью.

Общие цианиды выделяют из воды и концентрируют путем отдувки из сильноокислой среды в присутствии сульфата меди и хлорида олова (II).

20.4.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

20.4.5.2. По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

20.4.5.3. См. 15.3.5.3.

20.4.5.4. См. 20.3.5.4.

20.4.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 2 лет и освоившие методику.

20.4.7. Условия выполнения измерений

См. 15.4.7.1.

20.4.8. Отбор и хранение проб

Отбор и хранение проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 0,25 дм³.

Пробы помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой. Если анализ не может быть произведен в день отбора пробы, ее консервируют, добавляя на каждые 100 см³ пробы 3 см³ раствора ацетатов кадмия и цинка и 2 см³ раствора гидроксида натрия, 2 моль/дм³. Хранить пробу до анализа следует при температуре от 3 °С до 6 °С не более 5 суток. Незаконсервированную пробу допустимо хранить при температуре от 3 °С до 6 °С не более суток.

20.4.9. Подготовка к выполнению измерений

20.4.9.1. Приготовление растворов и реактивов

20.4.9.1.1. Раствор ацетата кадмия и ацетата цинка

См. 20.3.9.1.1.

20.4.9.1.2. Ацетатный буферный раствор, рН 4,0±0,1

См. 20.3.9.1.2.

20.4.9.1.3. Раствор гидроксида натрия, 2 моль/дм³

См. 20.3.9.1.3.

20.4.9.1.4. Раствор гидроксида натрия, 0,2 моль/дм³

См. 20.3.9.1.4.

20.4.9.1.5. Раствор гидроксида натрия, 0,04 моль/дм³

См. 20.3.9.1.5.

20.4.9.1.6. Раствор гидрокарбоната натрия, 1 моль/дм³

Растворяют 42 г гидрокарбоната натрия в 500 см³ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

20.4.9.1.7. Раствор никотинамида, 12%-ный

Растворяют 6 г никотинамида в 44 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в холодильнике не более 10 дней.

20.4.9.1.8. Раствор хлорамина Т, 1%-ный

См. 20.3.9.1.7.

20.4.9.1.9. Раствор сульфата меди, 200 г/дм³

См. 20.3.9.1.11.

20.4.9.1.10. Раствор хлорида олова, 35 %-ный

См. 20.3.9.1.12.

20.4.9.1.11. Гипохлорит натрия, концентрированный раствор

См. 20.3.9.1.13.

20.4.9.1.12. Раствор гипохлорита натрия, 0,015 % активного хлора

Смешивают 1,0 см³ концентрированного раствора гипохлорита с раствором гидроксида натрия, 0,04 моль/дм³, объем которого равен $10 \cdot (C_{ax} - 0,015)$ см³, где C_{ax} - массовая доля активного хлора в концентрированном растворе гипохлорита. При хранении в темной плотно закрытой склянке в холодильнике раствор устойчив не более суток.

20.4.9.1.13. Суспензия оксида кальция

См. 20.3.9.1.15.

20.4.9.1.14. Раствор дихромата калия, 2%-ный

См. 20.3.9.1.16.

20.4.9.2. Приготовление градуировочных растворов

20.4.9.2.1. См. 20.3.9.2.1.

20.4.9.2.2. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией цианид-ионов 2,0 мкг/см³ с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см³ отбирают 10,0 см³ градуировочного раствора с массовой концентрацией цианид-ионов 0,0202 мг/см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки раствором гидроксида натрия 0,04 моль/дм³ и перемешивают. Раствор используют в течение рабочего дня.

20.4.9.2.3. См. 20.3.9.2.4.

20.4.9.2.4. См. 20.3.9.2.5.

20.4.9.3. Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 25 см³ приливают по 20 см³ раствора гидроксида натрия, 0,04 моль/дм³, с помощью градуированных пипеток вместимостью 1 и 5 см³ приливают 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,5 см³ градуировочного раствора тиоцианата калия с массовой концентрацией цианид-ионов 2,0 мкг/см³, доводят объемы растворов в колбах до метки раствором гидроксида натрия, 0,04 моль/дм³. Содержание цианид-ионов в полученных образцах составляет 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 9,0 мкг.

С помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см³ отбирают по 10,0 см³ каждого из полученных растворов, помещают их в сухие конические колбы вместимостью 25 см³ и проводят определение цианидов согласно 20.4.10.1.3-20.4.10.1.4. Одновременно выполняют холостой опыт, используя 10 см³ раствора гидроксида натрия, 0,04 моль/дм³.

Оптическую плотность градуировочных образцов с содержанием цианид-ионов от 0,5 мкг до 4,0 мкг измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см, образцы с концентрацией от 3,0 мкг до 9,0 мкг – в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта измеряют в обеих кюветах. Значения оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности градуировочных образцов.

Градуировочную зависимость оптической плотности образцов от массовой концентрации цианид-ионов для каждого из диапазонов измерений рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают при замене измерительного прибора, использовании новой партии хлорамина Т или никотинамида, но не реже 1 раза в год.

20.4.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

20.4.9.4.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового буферного раствора, раствора хлорирующего агента или никотинамида. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 20.4.9.3 (не менее трёх для каждой градуировочной зависимости).

20.4.9.4.2. См. 2.5.3, часть 1, и таблицу 20.5.

Таблица 20.5
Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания цианидов в образцах при контроле стабильности градуировочной зависимости

Приписанное значение содержания цианидов в образце, мкг	Допустимое расхождение d, мкг
0,5	0,09
1,0	0,10
2,0	0,12
3,0	0,14
4,0	0,16
5,0	0,18
6,0	0,20
7,0	0,22
9,0	0,26

20.4.10. Выполнение измерений

20.4.10.1. *Выполнение измерений массовой концентрации токсичных цианидов*

20.4.10.1.1. См.20.3.10.1.1.

20.4.10.1.2. См.20.3.10.1.2.

20.4.10.1.3. Полученный концентрат из поглотительного сосуда количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3 , обмывая стенки поглотительного сосуда дистиллированной водой, доводят до метки этим же раствором и перемешивают. Затем пипеткой с одной отметкой вместимостью 10 см^3 отбирают $10,0\text{ см}^3$ полученного раствора, переносят его в сухую коническую колбу вместимостью 25 см^3 , добавляют $3,0\text{ см}^3$ раствора гидрокарбоната натрия, 2 см^3 раствора никотинамида, закрывают пробкой и тщательно перемешивают. Затем добавляют $0,4\text{ см}^3$ раствора гипохлорита натрия с концентрацией активного хлора $0,015\%$ (или $0,4\text{ см}^3$ раствора хлорамина Т с концентрацией активного хлора 1%), сразу же закрывают пробкой и выдерживают 25 мин.

Одновременно с серией анализируемых проб выполняют обработку холостой пробы (без отгонки), используя 10 см^3 раствора гидроксида натрия, $0,04\text{ моль/дм}^3$.

20.4.10.1.4. Через 25 мин измеряют оптическую плотность анализируемых и холостой проб относительно дистиллированной воды на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны $400\text{--}402\text{ нм}$ в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см или 1 см в зависимости от интенсивности окраски пробы. Величину оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

20.4.10.1.5. Если измеренная оптическая плотность превышает таковую для последней точки градуировочной зависимости, отбирают меньшую аликвоту концентрата (от $2,0$ до $5,0\text{ см}^3$), доводят до объема 10 см^3 дистиллированной водой и проводят повторное измерение. Если и в этом случае оптическая плотность пробы выйдет за пределы градуировочной зависимости, следует повторить определение, разбавляя исходную пробу воды таким образом, чтобы концентрация цианидов в разбавленной пробе была в пределах от $0,10$ до $0,30\text{ мг/дм}^3$.

20.4.10.2. *Выполнение измерений массовой концентрации общих цианидов*

20.4.10.2.1. См. 20.3.10.2.1.

20.4.10.2.2. Далее проводят измерение концентрации цианидов в соответствии с 20.4.10.1.3-20.4.10.1.5.

20.4.10.3. Мешающие влияния и их устранение

См. 20.3.10.4.

20.4.11. Вычисление результатов измерений

20.4.11.1. Массовую концентрацию цианид-ионов X , мг/дм³, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot b \cdot 1000}{V \cdot 1000}, \quad (20.5)$$

где C – содержание цианид-ионов, найденное по градуировочной зависимости, мкг;

V – объём аликвоты пробы воды, взятый для анализа, см³;

b – поправочный коэффициент, учитывающий потери цианидов в процессе отдувки.

Коэффициент b находят для конкретной установки в соответствии с приложением Н. Ориентировочное значение коэффициента b при определении цианидов составляет 1,2.

20.4.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{)}, \quad (20.6)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации цианидов, мг/дм³ (см. таблицу 20.4).

20.4.11.3. См 2.4.2.2.2, часть 1.

20.4.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

20.4.12.1. Общие положения

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

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

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

20.4.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

20.4.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

20.4.12.2.1. Контроль повторяемости осуществляют для одной пробы из серии 10-12 рабочих проб. Для этого отобранную пробу воды делят на две части и выполняют измерения в соответствии с разделом 20.4.10 одновременно в обеих аликвотах.

20.4.12.2.2. См. 2.5.2.1, часть 1.

20.4.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 20.3.12.3.

20.4.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

21. Дополнения к главам 7, 8, 12 (часть 1)

21.1. Дополнение к главе 7

21.1.1. РД 52.24.373. Массовая концентрация цинка в водах. Методика выполнения измерений инверсионным вольтамперометрическим методом

21.1.1.1. Область применения

21.1.1.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации растворенных форм цинка в пробах поверхностных вод суши в диапазонах от 4,0 до 25,0 мкг/дм³ на полярографе типа ПУ-1 и от 5,0 до 50,0 мкг/дм³ на анализаторе типа ИВА инверсионным вольтамперометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией цинка, превышающей верхнюю границу указанных диапазонов, допускается выполнение измерений после разбавления пробы тридистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация цинка в разбавленной пробе находилась в пределах указанных выше диапазонов измеряемых концентраций.

21.1.1.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением поверхностных вод суши.

21.1.1.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

21.1.1.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 21.1.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией цинка свыше 25,0 мкг/дм³ на полярографе типа ПУ-1 или 50,0 мкг/дм³ на анализаторе типа ИВА после соответствующего разбавления границы погрешности измерения массовой концентрации цинка в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (21.1)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации цинка в разбавленной пробе, рассчитанный по зависимости, приведенной в таблице 21.1;

η – степень разбавления.

21.1.1.2.2. См. 15.3.2.2.

Таблица 21.1

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовых концентраций цинка X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
Измерение с использованием анализатора типа ИВА				
От 5,0 до 50,0 включ.	$0,3+0,02 \cdot X$	$0,5+0,03 \cdot X$	$0,2+0,03 \cdot X$	$0,9+0,07 \cdot X$
Измерение с использованием полярографа ПУ-1				
От 4,0 до 10,0 включ.	$0,08 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,07 \cdot X$	$0,23 \cdot X$
св. 10,0 до 25,0 включ.	0,7	1,0	0,8	2,1

21.1.1.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

21.1.1.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

21.1.1.3.1.1. Инверсионный вольтамперометрический анализатор типа ИВА-3, ИВА-5 или полярограф типа ПУ-1 5М2.840.016 ТО, снабженный регистрирующим устройством.

21.1.1.3.1.2. Миллиамперметр М-54 по ГОСТ 8711-93.

21.1.1.3.1.3. Цифровой вольтметр с диапазоном измерения от 0 до 2 В типа Ф-203.

21.1.1.3.1.4. Секундомер по ГОСТ 8.423-81.

21.1.1.3.1.5. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

21.1.1.3.1.6. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

21.1.1.3.1.7. Государственный стандартный образец (далее – ГСО) состава водных растворов ионов цинка Zn (II) ГСО 7256-96.

21.1.1.3.1.8. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 5 шт.; 200 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

21.1.1.3.1.9. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см^3 – 5 шт.; 2 см^3 – 1 шт.; 5 см^3 – 3 шт.; 10 см^3 – 3 шт.

21.1.1.3.1.10. Дозатор пипеточный ДПОФц-1-100 по ТУ 9452-002-33189998-2002 – 1 шт.

21.1.1.3.1.11. Дозатор пипеточный ДПОФц-1-200 по ТУ 9452-002-33189998-2002 – 1 шт.

21.1.1.3.1.12. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см^3 – 1 шт.; 10 см^3 – 1 шт.

21.1.1.3.1.13. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см^3 – 2 шт.

21.1.1.3.1.14. Электрохимическая ячейка закрытого типа, включающая четыре вспомогательных стаканчика, электролитические мостики и кварцевый электролизер вместимостью 20 см^3 (см. рисунок 7.13, часть 1).

21.1.1.3.1.15. Насыщенный хлорсеребряный электрод (электрод сравнения) типа ЭВЛ-1МЗ – 2 шт.

21.1.1.3.1.16. Электрод платиновый проволоочный (диаметр 0,3 мм, длина 5 мм), впаянный в стеклянную трубку (вспомогательный электрод) – 1 шт.

21.1.1.3.1.17. Электрод графитовый ТМГЭ – тип 5, производства ООО «НПВП «Ива» (рабочий электрод) – 1 шт.

21.1.1.3.1.18. Электрод платиновый сетчатый по ГОСТ 6563-75 – 1 шт.

21.1.1.3.1.19. Тигель стеклоуглеродный вместимостью 50 см^3 , диаметром 30-40 мм, высотой 40-70 мм.

21.1.1.3.1.20. Электролитический мостик с пористым стеклянным фильтром (см. рисунок 7.14, часть 1).

21.1.1.3.1.21. Установка из стекла группы ТС для перегонки воды (круглодонная колба тип К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 2000 см^3 , насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 29/32-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 исполнения 1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

21.1.1.3.1.22. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-83 вместимостью: 50 см^3 – 1 шт.; 100 см^3 – 1 шт.; 250 см^3 – 2 шт.; 600 см^3 – 1 шт.

21.1.1.3.1.23. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

21.1.1.3.1.24. Источник постоянного тока, обеспечивающий на-

пряжение до 4 В при силе тока до 0,1 А – 1 шт.

21.1.1.3.1.25. Мешалка магнитная любого типа с перемешивающими элементами длиной 5-7 мм, диаметром 2 мм в тефлоновой оболочке.

21.1.1.3.1.26. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

21.1.1.3.1.27. Устройство для обработки проб воды УФ-облучением типа ФК-12М или другое с комплектом кварцевых пробирок вместимостью не менее 20 см³.

21.1.1.3.1.28. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 21.1.1.3.1.

21.1.1.3.2. Реактивы и материалы

21.1.1.3.2.1. Цинк гранулированный по ТУ 6-09-5294-86, х.ч. (при отсутствии ГСО).

21.1.1.3.2.2. Кислота азотная по ГОСТ 11125-84, ос.ч., или по ГОСТ 4461-77, х.ч.

21.1.1.3.2.3. Кислота соляная по ГОСТ 14261-77, ос.ч., или по ГОСТ 3118-77, х.ч.

21.1.1.3.2.4. Кислота серная по ГОСТ 14262-78, ос.ч., или по ГОСТ 4204-77, х.ч.

21.1.1.3.2.5. Ртуть (II) азотнокислая 1-водная (нитрат ртути моногидрат) по ГОСТ 4520-78, х.ч., или ч.д.а.

21.1.1.3.2.6. Натрий уксуснокислый 3-водный (ацетат натрия) по ТУ 6-09-1567-78, ос.ч.

21.1.1.3.2.7. Галлий (III) азотнокислый 8-водный (нитрат галлия октагидрат) по ТУ 6-09-04-8-84, ч.

21.1.1.3.2.8. Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

21.1.1.3.2.9. Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч.

21.1.1.3.2.10. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

21.1.1.3.2.11. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

21.1.1.3.2.12. Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

21.1.1.3.2.13. Универсальная индикаторная бумага (рН 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 21.1.1.3.2.

21.1.1.4. Метод измерений

Выполнение измерений основано на электрохимическом концентрировании цинка путем восстановления иона $Zn(II)$ на рабочем электроде при потенциале предельного диффузионного тока с последующей регистрацией величины максимального анодного тока при электрорастворении осадка. Рабочий электрод формируется путем электроосаждения ртути из разбавленных растворов ее соли на поверхности графитового диска. Величина аналитического сигнала (АС), регистрируемого при электрорастворении осадка, функционально зависит от концентрации ионов цинка в анализируемом растворе.

В зависимости от используемого оборудования (инверсионный вольтамперометрический анализатор или полярограф) в методике предусмотрено два варианта определения.

21.1.1.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

21.1.1.5.2. См. 19.3.5.2.

21.1.1.5.3. См. 15.3.5.3.

21.1.1.5.4. См. 17.2.5.4.

21.1.1.5.5. См. 15.3.5.6.

21.1.1.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

21.1.1.7. Условия выполнения измерений

21.1.1.7.1. См. 15.3.7.

21.1.1.7.2. В лаборатории, где выполняют измерения, не допускается присутствие открытых оцинкованных поверхностей (труб, аппаратов и пр.).

21.1.1.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Пробы как можно быстрее после отбора фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты и двукратным кипячением в течение 10 мин в бидистиллированной воде. Первую порцию фильтрата отбрасывают, остальной фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой из расчета 0,5 см³ на 100 см³ воды и хранят до анализа в полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде. Объем отбираемой пробы не менее 50 см³.

21.1.1.9. Подготовка к выполнению измерений

21.1.1.9.1. Приготовление растворов и реактивов

21.1.1.9.1.1. Раствор ацетата натрия, 0,10 моль/дм³

Взвешивают 1,36 г ацетата натрия, количественно переносят на веску в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой и перемешивают. Хранят в склянке из темного стекла не более 5 дней.

21.1.1.9.1.2. Раствор нитрата ртути с концентрацией ионов ртути 1,0 г/дм³

В мерную колбу вместимостью 250 см³, содержащую 50 см³ тридистиллированной воды и 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты, помещают 0,427 г нитрата ртути моногидрата, доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой и перемешивают. Хранят в склянке с притертой пробкой не более 6 мес.

21.1.1.9.1.3. Раствор соляной кислоты, 1:1

К 200 см³ тридистиллированной воды добавляют при перемешивании 200 см³ концентрированной соляной кислоты. Хранят в плотно закрытой посуде.

21.1.1.9.1.4. Раствор нитрата галлия с концентрацией ионов галлия $1,0 \text{ г/дм}^3$

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 , содержащую 30 см^3 раствора соляной кислоты 1:1, количественно переносят $0,570 \text{ г}$ нитрата галлия октагидрата, доводят объем раствора до метки на колбе тем же раствором соляной кислоты и перемешивают. Хранят в склянке с притертой пробкой в течение 6 мес.

21.1.1.9.1.5. Раствор нитрата галлия с концентрацией ионов галлия 20 мкг/см^3

Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают $1,0 \text{ см}^3$ раствора нитрата галлия (21.1.1.9.1.4), помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

21.1.1.9.1.6. Раствор гидроксида натрия, 25 %-ный

Растворяют 50 г гидроксида натрия в 150 см^3 тридистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

21.1.1.9.1.7. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм^3

Растворяют 8 г гидроксида натрия в 200 см^3 дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

21.1.1.9.1.8. Щелочной раствор перманганата калия, 10 %-ный

Растворяют 10 г перманганата калия в 90 см^3 раствора гидроксида натрия, 1 моль/дм^3 . Хранят в склянке из темного стекла не более 1 мес.

21.1.1.9.1.9. Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм^3

Отмеряют пипеткой $8,4 \text{ см}^3$ концентрированной кислоты и разбавляют тридистиллированной водой до 100 см^3 в мерной колбе. Хранят в плотно закрытой посуде.

21.1.1.9.1.10. Бидистиллированная вода

В стеклянную колбу аппарата для перегонки воды наливают дистиллированную воду, добавляют $2\text{--}3 \text{ см}^3$ щелочного раствора перманганата калия и осуществляют перегонку. Хранят не более 10 дней в полиэтиленовой посуде.

21.1.1.9.1.11. Тридистиллированная вода

Бидистиллированную воду помещают в перегонную колбу аппарата для перегонки воды и перегоняют. Хранят не более 5 дней в полиэтиленовой посуде.

21.1.1.9.1.12. Насыщенный раствор хлорида калия

Растворяют 60 г хлорида калия в 140 см^3 тридистиллированной воды, нагретой до $50\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$. Раствор охлаждают и отделяют от осадка декантацией.

21.1.1.9.2. Приготовление градуировочных растворов

21.1.1.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией цинка $1,00 \text{ мг/см}^3$.

21.1.1.9.2.2. Для приготовления раствора с массовой концентрацией цинка $10,0 \text{ мкг/см}^3$ вскрывают ампулу ГСО и её содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают $1,00 \text{ см}^3$ образца с помощью чистой градуированной пипетки вместимостью 1 см^3 , переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и добавляют $0,2 \text{ см}^3$ раствора соляной кислоты (1:1). Объем раствора доводят до метки на колбе тридистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 2 недель.

21.1.1.9.2.3. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией цинка $0,50 \text{ мкг/см}^3$ в мерную колбу вместимостью 100 см^3 при помощи пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см^3 приливают $5,0 \text{ см}^3$ раствора цинка с концентрацией $10,0 \text{ мкг/см}^3$ и 1 см^3 раствора соляной кислоты (1:1). Объем раствора в колбе доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают. Раствор используют в течение рабочего дня.

21.1.1.9.2.4. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией цинка $0,10 \text{ мкг/см}^3$ в мерную колбу вместимостью 50 см^3 при помощи пипетки с одной отметкой вместимостью 10 см^3 приливают $10,0 \text{ см}^3$ раствора цинка с массовой концентрацией $0,50 \text{ мкг/см}^3$ и 1 см^3 раствора соляной кислоты (1:1). Объем раствора доводят до метки на колбе тридистиллированной водой и перемешивают. Раствор используют в течение рабочего дня.

21.1.1.9.2.5. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор цинка, приготовленный из цинка гранулированного. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении В.14.

21.1.1.9.3. Требования к выполнению измерений

21.1.1.9.3.1. Требования к выполнению измерений на анализаторах типа ИВА (вариант 1)

21.1.1.9.3.1.1. Программой работы полуавтоматического анализатора типа ИВА предусмотрена электрохимическая регенерация поверхности рабочего электрода в цикле измерения для одной пробы. При переходе к анализу новой пробы необходимо торец электрода механически отполировать на бумажном фильтре до устранения видимых царапин и тщательно обмыть его тридистиллированной водой. Качество зачистки электрода существенно влияет на величину АС и точность измерений.

21.1.1.9.3.1.2. Введение пробы и добавок в электролизер производят при работе анализатора ИВА в режиме регенерации с целью устранения помех в результате неконтролируемого выдерживания электрода при постоянном потенциале.

21.1.1.9.3.1.3. Чистоту применяемой посуды и реактивов контролируют проведением измерения АС фонового электролита (холостой опыт). Величина АС холостого опыта должна быть не более половины АС минимально определяемой концентрации цинка. Оптимальными являются такое качество реактивов и чистота посуды, когда обеспечивается АС фонового электролита, близкий к нулю. В противном случае устанавливают причину загрязнения и устраняют ее.

21.1.1.9.3.1.4. Все измерения для одной пробы проводят при одинаковой чувствительности потенциометра.

21.1.1.9.3.1.5. Для каждой пробы выполняют два параллельных измерения.

21.1.1.9.3.2. Требования к выполнению измерений на полярографе типа ПУ-1 (вариант 2)

21.1.1.9.3.2.1. При работе на полярографе регенерацию поверхности рабочего электрода после измерения АС в одной и той же пробе проводят следующим образом. Устанавливают на полярографе время задержки потенциала 0,1 с, включают магнитную мешалку для перемешивания исследуемого раствора в электролизере, выдерживают электрод в таком режиме 2 мин и повторяют измерение АС. Непосредственно перед измерением АС необходимо выдержать электролит без перемешивания в течение 30 с.

При переходе к анализу новой пробы процедура подготовки электрода аналогична изложенной в 21.1.1.9.3.1.1 для варианта 1.

21.1.1.9.3.2.2. Дальнейшие требования к выполнению измерений аналогичны изложенным в 21.1.1.9.3.1.2 - 21.1.1.9.3.1.5 для варианта 1.

21.1.1.9.4. Мешающие влияния и их устранение

21.1.1.9.4.1. Выполнению измерений мешают находящиеся в поверхностных водах органические соединения природного и антропогенного происхождения, которые связывают $Zn(II)$ в комплексы различной прочности. Для устранения этих мешающих влияний разрушают органическую матрицу пробы электрохимическим способом или УФ-облучением.

21.1.1.9.4.2. Для разрушения органической матрицы пробы УФ-облучением помещают 20 см³ анализируемой воды, подготовленной в соответствии с разделом 21.1.1.8, в кварцевую пробирку устройства

для УФ-облучения, раствором гидроксида натрия ($1,0 \text{ моль/дм}^3$) доводят рН до 3-4 и включают лампу. Время облучения проб для каждого водного объекта устанавливают индивидуально. Для этого аликвоты пробы облучают в течение 0,5; 1; 2; 3 ч, определяют в каждой аликвоте концентрацию цинка и останавливаются на минимальном времени, при котором концентрация цинка не увеличивается.

21.1.1.9.4.3. Для электрохимического разрушения органической матрицы пробы собирают установку для проведения электролиза в соответствии с рисунком 7.15, глава 7, часть 1). В стакан вместимостью 50 см^3 вносят $2,5 \text{ см}^3$ раствора соляной кислоты 1:1, $2,0 \text{ см}^3$ 25 %-ного раствора гидроксида натрия и $15,5 \text{ см}^3$ анализируемой пробы воды. Измеряют рН полученного раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги. Раствор должен иметь рН в диапазоне от 3 до 4; в случае необходимости корректируют его, используя растворы гидроксида натрия и соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм^3 . Раствор помещают в стеклоуглеродный тигель установки, являющийся одним из электродов, включают магнитную мешалку и проводят электролиз раствора в течение 15-20 мин при потенциале от 1,4 до 1,5 В включительно и токе в цепи 10-40 мА.

21.1.1.9.4.4. Помимо органических соединений выполнению измерений мешают также ионы меди при соотношении концентраций $\text{Cu(II)}:\text{Zn(II)} = 1:1$ и более. Это мешающее влияние устраняют введением в раствор ионов галлия (III). При соотношении концентраций $\text{Ga(III)}:\text{Cu(II)} = 4:1$ ток электрорастворения меди практически исчезает.

При выполнении измерений массовой концентрации цинка в поверхностных водах с неизвестной концентрацией меди в исследуемую пробу вводят раствор нитрата галлия в таком количестве, чтобы на вольтамперной кривой не регистрировался АС электрорастворения меди при потенциале минус 0,15 В.

21.1.1.9.4.5. Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы.

21.1.1.10. Выполнение измерений

21.1.1.10.1. Выполнение измерений массовой концентрации цинка с использованием анализатора типа ИВА (1 вариант)

21.1.1.10.1.1. Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, градуированными пипетками

вместимостью 10 см³ и 1 см³ помещают 7,8 см³ раствора ацетата натрия и 0,2 см³ раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики ячейки заполняют раствором ацетата натрия. Графитовый электрод, подготовленный в соответствии с 21.1.1.9.3.1.1, опускают в электролизер. Вспомогательный электрод и электрод сравнения опускают во вспомогательные емкости. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками.

Проводят электролиз при потенциале минус 1,4 В и перемешивании в течение 1 мин. АС фонового электролита регистрируют в стадии электрорастворения полученного на рабочем электроде осадка при скорости изменения потенциала 0,4 В/с и конечном потенциале 0,1 В.

АС фонового электролита регистрируют 3 раза. Для расчетов используют среднее значение трех измерений.

21.1.1.10.1.2. Измерение АС в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят 2,0 см³ анализируемой пробы, обработанной в соответствии с 21.1.1.9.4.2 или 21.1.1.9.4.3, и 0,2 см³ раствора нитрата галлия. Трижды регистрируют АС пробы в условиях, аналогичных 21.1.1.10.1.1. Далее в электролизер ячейки последовательно вводят с помощью дозаторов пипеточных две добавки градуировочного раствора Zn (II) в соответствии с рекомендациями таблицы 21.2, регистрируя трижды АС после введения каждой добавки в условиях, аналогичных 21.1.1.10.1.1.

Если после введения 0,2 см³ раствора нитрата галлия регистрируется АС меди, вводят еще 0,1-0,3 см³ раствора нитрата галлия до исчезновения АС электрорастворения меди.

Таблица 21.2

Рекомендуемые объемы добавок градуировочных растворов цинка

Диапазон измеряемых концентраций цинка, мкг/дм ³	Объем добавки градуировочных растворов, мм ³		Концентрация градуировочных растворов, мкг/см ³
	1 добавка	2 добавка	
Выполнение измерений с использованием анализатора типа ИВА			
От 5,0 до 10,0 включ.	100	100	0,1
Св.10,0 до 25,0 включ.	200	200	0,1
Св.25,0 до 50,0 включ	100	100	0,5
Выполнение измерений с использованием полярографа ПУ-1			
От 4,0 до 10,0 включ.	100	100	0,1
Св.10,0 до 25,0 включ.	200	200	0,1

21.1.1.10.2. Выполнение измерений массовой концентрации цинка с использованием полярографа ПУ-1

21.1.1.10.2.1. Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 7,8 см³ раствора ацетата натрия и 0,2 см³ раствора нитрата ртути.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики заполняют раствором ацетата натрия. Графитовый электрод, подготовленный в соответствии с 21.1.1.9.3.1.1, опускают в электролизер. Вспомогательный электрод и электрод сравнения опускают во вспомогательные емкости. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. На полярографе ПУ-1 устанавливают диапазон тока 1х10 или 0,25х100, дифференцирование +10, амплитуду анодной развертки 1,6 В, вид полярографии – постоянно-токовая, скорость изменения линейной развертки потенциала 0,1 В/с. Включают магнитную мешалку и проводят электролиз при потенциале минус 1,55 В относительно хлорсеребряного электрода в течение 1-2 мин. Затем отключают магнитную мешалку и через 30 с регистрируют АС фонового электролита в стадии электрорастворения. Далее включают магнитную мешалку и проводят электрохимическую регенерацию поверхности рабочего электрода в соответствии с 21.1.1.9.3.2.1. АС фонового электролита регистрируют 3 раза. Для расчетов используют среднее значение трех измерений.

21.1.1.10.2.2. Измерение АС в пробе

В режиме регенерации электрода в электролизер ячейки вводят 2,0 см³ анализируемой пробы, обработанной в соответствии с 21.1.1.9.4.2 или 21.1.1.9.4.3, и 0,2 см³ раствора нитрата галлия. Трижды регистрируют АС пробы в условиях, аналогичных 21.1.1.10.2.1. Далее в электролизер ячейки последовательно вводят две добавки градуировочного раствора Zn (II) в соответствии с рекомендациями таблицы 21.2, регистрируя трижды АС после введения каждой добавки в условиях, аналогичных 21.1.1.10.2.1.

Если после введения 0,2 см³ раствора нитрата галлия регистрируется АС меди, вводят еще 0,1-0,3 см³ раствора нитрата галлия до исчезновения АС сигнала электрорастворения меди.

21.1.1.11. Вычисление и оформление результатов измерений

21.1.1.11.1. Вычисление результатов измерений массовой концентрации цинка.

Для расчета концентрации цинка в анализируемой пробе строят график зависимости величины АС от объема введенного в электролизер градуировочного раствора.

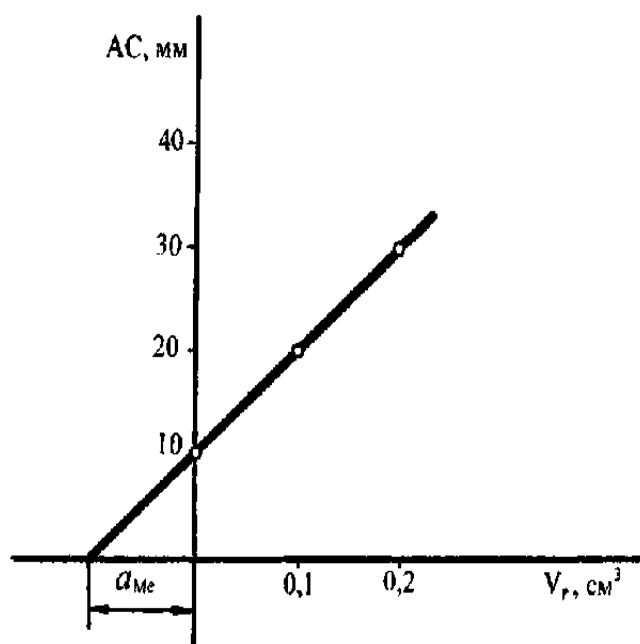


Рис. 21.1. Зависимость аналитического сигнала от объема введенного в электролизер градуировочного раствора Zn (II)

По оси абсцисс откладывают объем введенных в электролизер добавок градуировочного раствора Zn (II) V_r , см^3 , а по оси ординат – величину АС в миллиметрах или других единицах, соответствующую исходной пробе воды и пробе с первой и второй добавками за вычетом значения АС фонового электролита, как показано на рисунке 21.1.

Из полученной зависимости находят графически величину отрезка « a_{Me} », отсекаемого на оси абсцисс и характеризующего содержание цинка в анализируемой пробе.

Массовую концентрацию цинка в анализируемой пробе X , мкг/дм^3 , вычисляют по формулам:

– при выполнении измерений по варианту 1

$$X = \frac{a_{Me} \cdot C \cdot 1000}{V}, \quad (21.2)$$

где a_{Me} – величина отрезка, найденная из графика зависимости АС от введенного объема градуировочного раствора цинка, см^3 ;

C – массовая концентрация цинка в градуировочном растворе, мкг/см^3 ;

V – объем пробы воды, взятый для анализа, см^3 ;

– при выполнении измерений по варианту 2

$$X = \frac{a_{\text{Me}} \cdot C \cdot 1000}{V} - X_0, \quad (21.3)$$

где X_0 – поправка, компенсирующая систематическую погрешность при выполнении измерений на ПУ-1; $X_0 = 0,5$ мкг/дм³ при величине X менее 11 мкг/дм³ и $X_0 = 0$ при $X = 11$ мкг/дм³ и выше.

Если для устранения мешающего влияния органических веществ применяли электрохимическую обработку пробы, в полученный результат следует ввести поправку на разбавление пробы. В этом случае расчет проводят по формуле

$$X = 1,3 \frac{a_{\text{Me}} \cdot C \cdot 1000}{V}, \quad (21.4)$$

где 1,3 – поправочный коэффициент, учитывающий разбавление пробы.

21.1.1.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 (P = 0,95), \quad (21.5)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r (2,77 \cdot \sigma_r)$; при превышении предела повторяемости поступают в соответствии с 21.1.1.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации цинка, мкг/дм³ (см. таблицу 21.1).

21.1.1.11.3. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

21.1.1.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

21.1.1.12.1. Общие положения

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

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

21.1.1.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

21.1.1.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

См. 2.5.2.1, часть 1.

21.1.1.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5, часть 1.

21.1.1.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

21.1.2. РД 52.24.416. Массовая концентрация молибдена в водах. Методика выполнения измерений инверсионным вольтамперометрическим методом

21.1.2.1. Область применения

21.1.2.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации растворенных форм молибдена в пробах поверхностных вод суши в диапазоне от 0,2 до 10,0 мкг/дм³ инверсионным вольтамперометрическим методом.

При более высоких концентрациях молибдена необходимо разбавление пробы тридистиллированной водой.

21.1.2.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

21.1.2.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

21.1.2.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 21.3.

Таблица 21.3

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации молибдена X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
От 0,2 до 10,0 включ.	$0,10 \cdot X$	$0,16 \cdot X$	$0,1 + 0,11 \cdot X$	$0,34 \cdot X$

При выполнении измерений массовой концентрации молибдена свыше 10,0 мкг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерений не превышает значений, рассчитанных по приведенной в таблице 21.3 зависимости.

Предел обнаружения молибдена 0,1 мкг/дм³.

21.1.2.2.2. См. 15.3.2.2.

21.1.2.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

21.1.2.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

21.1.2.3.1.1. Полярнограф ПУ-1, 5М2.840.016ТО, снабженный регистрирующим устройством, или полярнограф другой марки.

21.1.2.3.1.2. Секундомер по ГОСТ 8.423-81.

21.1.2.3.1.3. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

21.1.2.3.1.4. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

21.1.2.3.1.5. Государственный стандартный образец состава раствора ионов молибдена ГСО 7768-2000 (далее – ГСО) – 1 шт.

21.1.2.3.1.6. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 3 шт.; 200 см³ – 1 шт.

21.1.2.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 6 шт.; 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 2 шт.

21.1.2.3.1.8. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 2 шт.

21.1.2.3.1.9. Дозатор пипеточный ДПОПц 1-100-1000 по ТУ 9452-002-33189998-2002 – 1 шт.

21.1.2.3.1.10. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 200 см³ – 1 шт.

21.1.2.3.1.11. Электрохимическая ячейка закрытого типа, включающая четыре вспомогательных стаканчика, электролитические мостики и кварцевый электролизер вместимостью 20 см³ (см. рисунок 7.13, часть 1).

21.1.2.3.1.12. Насыщенный хлорсеребряный электрод (электрод сравнения) типа ЭВЛ-1МЗ – 1 шт.

21.1.2.3.1.13. Электрод платиновый проволочный (диаметр 0,3 мм, длина 5 мм), впаянный в стеклянную трубку (вспомогательный электрод) – 1 шт.

21.1.2.3.1.14. Электрод графитовый (рабочий электрод) ТГЭ, производства ООО НПВП «Ива» – 1 шт.

21.1.2.3.1.15. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-83 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 600 см³ – 2 шт.

21.1.2.3.1.16. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336 -82 – 3 шт.

21.1.2.3.1.17. Пробирка коническая исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 – 1 шт.

21.1.2.3.1.18. Установка из стекла группы ТС для перегонки воды (круглодонная колба тип К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 2000 см³, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 29/32-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 исполнения 1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

21.1.2.3.1.19. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

21.1.2.3.1.20. Мешалка магнитная любого типа с перемешивающими элементами длиной 5-7 мм, диаметром 2 мм в тефлоновой оболочке.

21.1.2.3.1.21. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

21.1.2.3.1.22. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

21.1.2.3.1.23. Посуда из темного и светлого стекла для хранения растворов вместимостью 25 см³; 100 см³.

21.1.2.3.1.24. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения растворов вместимостью 100 см³; 250 см³; 1000 см³.

21.1.2.3.1.25. Бумага наждачная, шлифовальная, зернистость № 0.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 21.1.2.3.1.

21.1.2.3.2. Реактивы и материалы

21.1.2.3.2.1. Калий роданистый (роданид калия) по ГОСТ 4139-75, х.ч.

21.1.2.3.2.2. Кислота серная по ГОСТ 14262-78, ос.ч., или по ГОСТ 4204-77, х.ч.

21.1.2.3.2.3. Кислота соляная по ГОСТ 14261-77, ос.ч., или по ГОСТ 3118-77, х.ч.

21.1.2.3.2.4. Кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815-76, ч.д.а.

21.1.2.3.2.5. Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

21.1.2.3.2.6. Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч.

21.1.2.3.2.7. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

21.1.2.3.2.8. Антипирин фармацевтический.

21.1.2.3.2.9. Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

21.1.2.3.2.10. Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

21.1.2.3.2.11. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 21.1.2.3.2.

21.1.2.4. Метод измерений

Выполнение измерений основано на электрохимическом концентрировании малорастворимого соединения молибдена с антипирином и роданид-ионами на поверхности графитового электрода с последующей регистрацией величины максимального анодного тока электроокисления соединения. При этом величина АС функционально зависит от концентрации ионов молибдена в анализируемом растворе.

21.1.2.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

21.1.2.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации молибдена в пробах поверхностных вод суши соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

21.1.2.5.2. См. 19.3.5.2.

21.1.2.5.3. См. 15.3.5.3.

21.1.2.5.4. См. 17.2.5.4.

21.1.2.5.5. См. 15.3.5.6.

21.1.2.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

21.1.2.7. Условия выполнения измерений

См. 15.4.7.1.

21.1.2.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы. Пробы фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты и двукратным кипячением в бидистиллированной воде. Допустимо использование бумажных фильтров «синяя лента». При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают. Фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой из расчета 5 см³ на 1 дм³ воды и хранят до анализа в полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде.

Объем отбираемой пробы не менее 50 см³.

21.1.2.9. Подготовка к выполнению измерений

21.1.2.9.1. Приготовление растворов и реактивов

21.1.2.9.1.1. Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят небольшое количество тридистиллированной воды, приливают 8,5 см³ концентрированной соляной кислоты и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в склянке с притертой пробкой.

21.1.2.9.1.2. Раствор аскорбиновой кислоты, 1 %-ный

Растворяют 0,25 г аскорбиновой кислоты в 25 см³ тридистиллированной воды. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой не более 7 дней.

21.1.2.9.1.3. Раствор роданида калия, 5 %-ный

Растворяют 5 г роданида калия в 95 см³ тридистиллированной воды. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой не более 7 дней.

21.1.2.9.1.4. Раствор гидроксида натрия, 4 %-ный

Растворяют 8 г гидроксида натрия в 200 см³ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

21.1.2.9.1.5. Раствор перманганата калия, 10 %-ный

Растворяют 10 г перманганата калия в 90 см³ 4 %-ного раствора гидроксида натрия. Хранят в склянке из темного стекла не более 1 мес.

21.1.2.9.1.6. Бидистиллированная вода

В круглодонную колбу установки для перегонки воды наливают дистиллированную воду, добавляют 2-3 см³ щелочного раствора перманганата калия и осуществляют перегонку. Хранят не более 10 дней в полиэтиленовой посуде.

21.1.2.9.1.7. Тридистиллированная вода

Бидистиллированную воду помещают в круглодонную колбу установки для перегонки воды и перегоняют. Хранят не более 5 дней в полиэтиленовой посуде.

21.1.2.9.1.8. Насыщенный раствор хлорида калия

Растворяют 60 г хлорида калия в 140 см³ тридистиллированной воды, нагретой до 60 °С. Раствор охлаждают и отделяют от осадка декантацией.

21.1.2.9.2. Приготовление градуировочных растворов

21.1.2.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией молибдена 1,00 мг/см³.

21.1.2.9.2.2. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией молибдена $10,0 \text{ мг/дм}^3$ вскрывают ампулу ГСО и переносят её содержимое в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают $1,0 \text{ см}^3$ образца с помощью градуированной пипетки вместимостью 1 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Объём раствора доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают.

Раствор хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла в холодильнике 1 мес.

21.1.2.9.2.3. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией молибдена $0,50 \text{ мг/дм}^3$ (500 мкг/дм^3) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см^3 приливают $5,0 \text{ см}^3$ раствора молибдена с массовой концентрацией $10,0 \text{ мг/дм}^3$. Объём раствора доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают.

Раствор хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла в холодильнике 7 дней.

21.1.2.9.2.4. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией молибдена $0,10 \text{ мг/дм}^3$ (100 мкг/дм^3) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 с помощью градуированной пипетки вместимостью 1 см^3 приливают $1,0 \text{ см}^3$ раствора молибдена с массовой концентрацией $10,0 \text{ мг/дм}^3$. Объём раствора доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают.

Раствор используют в течение рабочего дня.

21.1.2.9.2.5. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией молибдена $0,05 \text{ мг/дм}^3$ (50 мкг/дм^3) в мерную колбу вместимостью 200 см^3 с помощью градуированной пипетки вместимостью 1 см^3 приливают $1,0 \text{ см}^3$ раствора молибдена с массовой концентрацией $10,0 \text{ мг/дм}^3$. Объём раствора доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают.

Раствор используют в течение рабочего дня.

21.1.2.9.3. Требования к проведению измерений

21.1.2.9.3.1. В процессе анализа одной пробы после каждого измерения АС производят электрохимическую регенерацию поверхности электрода. Устанавливают на полярографе время задержки потенциала $0,1 \text{ с}$ и выдерживают электрод в исследуемом растворе при потенциале от плюс $0,9 \text{ В}$ до плюс $1,1 \text{ В}$ в течение 3 мин при непрерывном перемешивании раствора. Непосредственно перед измерением АС необходима выдержка электролита без перемешивания в течение 30 с .

21.1.2.9.3.2. При переходе к анализу новой пробы необходимо торец электрода обновить механически с помощью бумаги наждачной шлифовальной и обмыть тридистиллированной водой. Качество зачистки электрода существенно влияет на величину АС и погрешность измерений.

21.1.2.9.3.3. Чистоту применяемой посуды и реактивов контролируют проведением измерения АС фоновое электролита (холостой опыт). Оптимальными являются такое качество реактивов и чистота посуды, когда обеспечивается АС фоновое электролита, равный или близкий к нулю. В противном случае устанавливают причину загрязнения и устраняют ее.

21.1.2.9.3.4. Все измерения для одной пробы проводят при одинаковой чувствительности потенциометра.

21.1.2.9.3.5. Для получения достоверного результата регистрируют не менее трех измерений АС каждой аликвоты пробы и из них находят среднее значение.

21.1.2.9.3.6. Введение добавок в электролизер проводят при работе полярографа в режиме регенерации электрода.

21.1.2.9.3.7. Для каждой пробы выполняют два параллельных измерения.

21.1.2.9.4. Мешающие влияния и их устранение

Органические вещества в концентрациях, соответствующих их содержанию в поверхностных водах, не оказывают мешающего влияния на результаты определения молибдена, и оно возможно без предварительной подготовки пробы.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы.

21.1.2.10. Выполнение измерений

21.1.2.10.1. Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 10,0 см³ тридистиллированной воды, 8,5 см³ раствора соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³, 1 см³ раствора роданида калия, 0,5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и 0,2 г антипирина. Для образования комплекса раствор перемешивают в течение 15 мин.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики запол-

няют раствором соляной кислоты концентрацией $1,0 \text{ моль/дм}^3$. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. Графитовый электрод, подготовленный в соответствии с 21.1.2.9.3.2, опускают в электролизер. Платиновый и насыщенный хлорсеребряный электроды, служащие вспомогательным и электродом сравнения, помещают во вспомогательные емкости. На полярографе ПУ-1 устанавливают диапазон тока $0,25 \times 1$, дифференцирование $+10$, вид полярографии – постоянно-токовая, амплитуда развертки $0,55 \text{ В}$, скорость изменения развертки потенциала 30 мВ/с .

Включают магнитную мешалку и проводят электролиз при перемешивании раствора и потенциале минус $0,3 \text{ В}$ относительно насыщенного хлорсеребряного электрода в течение 3 мин . Затем отключают магнитную мешалку и через 30 с регистрируют АС фонового электролита в стадии электроокисления молибдена при потенциале $0,1 \text{ В}$. Далее включают магнитную мешалку и проводят электрохимическую регенерацию поверхности рабочего электрода в соответствии с 21.1.2.9.3.1. АС фонового электролита $h_{\text{ф}}$ регистрируют 3 раза.

21.1.2.10.2. Измерение АС в фоновом электролите с добавками

В режиме регенерации электрода в электролизер последовательно вводят две добавки по $0,1 \text{ см}^3$ градуировочного раствора молибдена с массовой концентрацией 100 мкг/дм^3 , перемешивая каждый раствор для образования комплекса в течение 15 мин . После введения каждой добавки проводят электролиз полученных растворов с концентрациями добавок $C_{\text{ф1}}$ и $C_{\text{ф2}}$ и регистрируют трижды величины АС $h_{\text{ф1}}$ и $h_{\text{ф2}}$ в условиях, аналогичных 21.1.2.10.1.

Выполнение процедур, описанных в 21.1.2.10.1 и 21.1.2.10.2, осуществляют каждый раз при выполнении анализа проб.

21.1.2.10.3. Измерение АС в пробе

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки помещают $10,0 \text{ см}^3$ анализируемой пробы, $8,5 \text{ см}^3$ раствора соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм^3 , 1 см^3 раствора роданида калия, $0,5 \text{ см}^3$ раствора аскорбиновой кислоты и $0,2 \text{ г}$ антипирина и выполняют измерение АС пробы h_0 согласно 21.1.2.10.1.

21.1.2.10.4. Измерение АС в пробе с добавками

В соответствии с рекомендациями таблицы 21.4 в электролизер с пробой последовательно вводят две добавки C_1 и C_2 градуировочного

раствора молибдена и выполняют измерение АС в пробе с добавками h_1 и h_2 согласно 21.1.2.10.2.

Таблица 21.4

Объемы и концентрации добавок градуировочных растворов

Диапазон измерений массовой концентрации молибдена, мкг/дм ³	Объем добавок градуировочного раствора, см ³		Концентрация градуировочного раствора, мкг/дм ³	Концентрация молибдена в анализируемом растворе, мкг/дм ³	
	V ₁	V ₂		C ₁	C ₂
От 0,2 до 1,0 включ.	0,1	0,2	50	0,25	0,50
От 1,0 до 5,0 включ.	0,2	0,2	100	1,0	1,0
От 5,0 до 10,0 включ.	0,1	0,2	500	2,5	5,0

Если после введения добавки наблюдается уменьшение величины АС, для анализа следует брать 2 или 3 см³ пробы и доводить общий объем раствора в электролизере до 20 см³ тридистиллированной водой.

21.1.2.11. Вычисление и оформление результатов измерений

21.1.2.11.1. Массовую концентрацию молибдена в анализируемой пробе X, мкг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = 2 \cdot (C_2 - C_1) \cdot \frac{h_o}{h_2 - h_1} - (C_{\phi 2} - C_{\phi 1}) \cdot \frac{h_{\phi}}{h_{\phi 2} - h_{\phi 1}}. \quad (21.6)$$

Если $h_{\phi} = 0$, то массовую концентрацию молибдена в анализируемой пробе X, мкг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = 2 \cdot (C_2 - C_1) \cdot \frac{h_o}{h_2 - h_1}. \quad (21.7)$$

21.1.2.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (21.8)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$); при превышении предела повторяемости поступают в соответствии с 21.1.2.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации молибдена, мкг/дм³ (см.

таблицу 21.3).
21.1.2.11.3. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

21.1.2.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

21.1.2.12.1. Общие положения

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

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

21.1.2.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

21.1.2.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

См. 2.5.2.1, часть 1.

21.1.2.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

21.1.3. РД 52.24.428. Массовая концентрация общего хрома и хрома (VI) в водах. Методика выполнения измерений инверсионным вольтамперометрическим методом

21.1.3.1. Область применения

21.1.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации растворенных форм хрома (VI) и хрома (III) в сумме (далее – общий хром) и отдельно хрома (VI) в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,5 до 10,0 мкг/дм³ инверсионным вольтамперометрическим методом.

При более высоких концентрациях хрома необходимо разбавление пробы тридистиллированной водой.

21.1.3.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

21.1.3.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

21.1.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 21.5.

Таблица 21.5

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации хрома X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
От 0,5 до 10,0 включ.	$0,07 + 0,09 \cdot X$	$0,1 + 0,14 \cdot X$	$0,25 \cdot X$	$0,46 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией хрома свыше 10,0 мкг/дм³ после соответствующего разбавления границы погрешности измерения массовой концентрации хрома в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (21.9)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации хрома в разбавленной пробе, рассчитанный по зависимости, приведенной в таблице 21.5;

η – степень разбавления исходной пробы.

Предел обнаружения хрома 0,3 мкг/дм³.

21.1.3.2.2. См. 15.3.2.2.

21.1.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

21.1.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

21.1.3.3.1.1. Полярограф ПУ-1, 5М2.840.016ТО, снабженный регистрирующим устройством, или полярограф другой марки.

21.1.3.3.1.2. Секундомер по ГОСТ 8.423-81.

21.1.3.3.1.3. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

21.1.3.3.1.4. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

21.1.3.3.1.5. Государственный стандартный образец состава раствора ионов хрома ГСО 7257-96 (далее – ГСО) – 1 шт.

21.1.3.3.1.6. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 6 шт.; 200 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

21.1.3.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 7 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 5 шт.

21.1.3.3.1.8. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 10 см³ – 4 шт.

21.1.3.3.1.9. Дозатор пипеточный ДПОФЦ по ТУ 9452-002-33189998-2002 с объёмом дозирования 200 мм³ – 1 шт., 100 мм³ – 1 шт.

21.1.3.3.1.10. Цилиндр мерный исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см³.

21.1.3.3.1.11. Электрохимическая ячейка закрытого типа, включающая четыре вспомогательных стаканчика, электролитические мостики и кварцевый электролизер вместимостью 20 см³ (см. рисунок 7.13, часть 1).

21.1.3.3.1.12. Насыщенный хлорсеребряный электрод (электрод сравнения) типа ЭВЛ-1МЗ – 2 шт.

21.1.3.3.1.13. Электрод платиновый проволочный (диаметр 0,3 мм, длина 5 мм), впаянный в стеклянную трубку – 1 шт.

21.1.3.3.1.14. Электрод графитовый (рабочий электрод) ТГЭ, производства ООО НПВП «Ива» – 1 шт.

21.1.3.3.1.15. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-83 вместимостью: 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 2 шт.

21.1.3.3.1.16. Колбы конические Кн или плоскодонные П, исполнения 1 или 2, ХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см³ – 6 шт.

21.1.3.3.1.17. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336 -82 – 3 шт.

21.1.3.3.1.18. Установка из стекла группы ТС для перегонки воды (круглодонная колба тип К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 2000 см³, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 29/32-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 исполнения 1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

21.1.3.3.1.19. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

21.1.3.3.1.20. Мешалка магнитная любого типа с перемешивающими элементами длиной 5-7 мм, диаметром 2 мм в тефлоновой оболочке.

21.1.3.3.1.21. Скальпель по ГОСТ 21240-89.

21.1.3.3.1.22. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

21.1.3.3.1.23. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

21.1.3.3.1.24. Посуда стеклянная и полиэтиленовая для хранения проб и растворов вместимостью 100 см³.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 21.1.3.3.1.

21.1.3.3.2. Реактивы и материалы

21.1.3.3.2.1. Калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч. (при отсутствии ГСО).

21.1.3.3.2.2. Кислота серная по ГОСТ 14262-78, ос.ч., или по ГОСТ 4204-77, х.ч.

21.1.3.3.2.3. Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552-80, х.ч.

21.1.3.3.2.4. 1,5-Дифенилкарбазид по ТУ 6-09-07-1672-89, ч.д.а.

21.1.3.3.2.5. Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

21.1.3.3.2.6. Аммоний надсерноокислый (персульфат аммония) по ГОСТ 20478-75, ч.д.а.

21.1.3.3.2.7. Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

21.1.3.3.2.8. Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч.

21.1.3.3.2.9. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

21.1.3.3.2.10. Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

21.1.3.3.2.11. Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

21.1.3.3.2.12. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 21.1.3.3.2.

21.1.3.4. Метод измерений

Определение основано на электрохимическом концентрировании комплекса хрома с дифенилкарбазидом из анализируемого раствора на поверхности графитового электрода (при потенциале 0,35 В) с последующей регистрацией величины максимального катодного тока при электрорастворении осадка. Величина АС, регистрируемого в катодной стадии, функционально зависит от концентрации ионов хрома в анализируемом растворе.

21.1.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

21.1.3.5.2. См. 19.3.5.2.

21.1.3.5.3. См. 15.3.5.3.

21.1.3.5.4. См. 17.2.5.4.

21.1.3.5.5. См. 15.3.5.6.

21.1.3.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

21.1.3.7. Условия выполнения измерений

См. 15.4.7.1.

21.1.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы. Пробы фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты и двукратным кипячением в бидистиллированной воде. Допустимо использование бумажных фильтров «синяя лента». При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают. Фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой из расчета 5 см³ на 1 дм³ воды и хранят до анализа в полиэтиленовой посуде.

Хром (VI) является неустойчивым компонентом, поэтому определение его следует проводить как можно быстрее после отбора пробы. Хранят пробу в стеклянной посуде в темноте при комнатной температуре не более 2 ч с момента отбора, в холодильнике – не более 8 ч.

21.1.3.9. Подготовка к выполнению измерений

21.1.3.9.1. Приготовление растворов и реактивов

21.1.3.9.1.1. Раствор серной кислоты, 3 моль/дм³

К 50 см³ тридистиллированной воды добавляют при перемешивании 16,7 см³ концентрированной серной кислоты. После охлаждения содержимое стакана количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в склянке с притертой пробкой.

21.1.3.9.1.2. Раствор серной кислоты, 0,5 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят небольшое количество тридистиллированной воды, добавляют 2,8 см³ концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в склянке с притертой пробкой.

21.1.3.9.1.3. Раствор серной кислоты, 0,3 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят небольшое количество тридистиллированной воды, добавляют 1,7 см³ концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в склянке с притертой пробкой.

21.1.3.9.1.4. Раствор серной кислоты, 0,02 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят небольшое коли-

чество тридистиллированной воды, добавляют $0,7 \text{ см}^3$ раствора серной кислоты концентрацией 3 моль/дм^3 и доводят объем раствора до метки на колбе тридистиллированной водой. Хранят в склянке с притертой пробкой.

21.1.3.9.1.5. Раствор дифенилкарбазида, 0,0025 %-ный

Переносят 0,00125 г дифенилкарбазида в сухую мерную колбу со шлифом вместимостью 50 см^3 , приливают $0,5 \text{ см}^3$ ацетона и растворяют. Доводят объем раствора до метки на колбе раствором серной кислоты концентрацией $0,02 \text{ моль/дм}^3$. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой не более 7 дней.

21.1.3.9.1.6. Раствор персульфата аммония, 0,3 %-ный

Растворяют 0,3 г персульфата аммония в 100 см^3 тридистиллированной воды. Используют в день приготовления.

21.1.3.9.1.7. Раствор гидроксида натрия, 4 %-ный

В 200 см^3 дистиллированной воды растворяют 8 г гидроксида натрия. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

21.1.3.9.1.8. Раствор перманганата калия, 10 %-ный

В 90 см^3 4 %-ного раствора гидроксида натрия растворяют 10 г перманганата калия. Хранят в склянке из темного стекла не более 1 мес.

21.1.3.9.1.9. Бидистиллированная вода

В стеклянную колбу аппарата для получения бидистиллированной воды наливают дистиллированную воду, добавляют 2-3 см^3 щелочного раствора перманганата калия и осуществляют перегонку. Хранят не более 10 дней в полиэтиленовой посуде.

21.1.3.9.1.10. Тридистиллированная вода

Бидистиллированную воду помещают в перегонную колбу аппарата для получения бидистиллированной воды и перегоняют. Хранят не более 5 дней в полиэтиленовой посуде.

21.1.3.9.1.11. Насыщенный раствор хлорида калия

В 140 см^3 тридистиллированной воды, нагретой до $50-60^\circ\text{C}$, растворяют 60 г хлорида калия. Раствор охлаждают и отделяют от осадка декантацией.

21.1.3.9.2. Приготовление градуировочных растворов

21.1.3.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией хрома (VI) $1,00 \text{ мг/см}^3$

21.1.3.9.2.2. При использовании ГСО содержимое ампулы переносят в сухую чистую пробирку, отбирают $1,0 \text{ см}^3$ образца с помощью градуированной пипетки вместимостью 1 см^3 и переносят в мерную

колбу вместимостью 200 см³. Доводят объем раствора до метки тридистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома 5,0 мг/дм³.

Раствор хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла в холодильнике 1 мес.

21.1.3.9.2.3. Для приготовления градуировочного раствора № 1 пипеткой с одной отметкой вместимостью 10 см³ отбирают 10,0 см³ раствора с массовой концентрацией 5,0 мг/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки тридистиллированной водой. Массовая концентрация хрома в градуировочном растворе №1 составит 0,50 мг/дм³. Раствор готовят в день использования.

21.1.3.9.2.4. Для приготовления градуировочного раствора № 2 градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,0 см³ раствора с массовой концентрацией 5,0 мг/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки тридистиллированной водой. Массовая концентрация хрома в градуировочном растворе №2 составит 0,05 мг/дм³. Раствор готовят в день использования.

21.1.3.9.2.5. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор, приготовленный из дихромата калия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении В.15.

21.1.3.9.3. Требования к проведению измерений

21.1.3.9.3.1. Измерения проводят для двух частей пробы.

В процессе анализа одной части пробы после каждого измерения АС производят электрохимическую регенерацию электрода тремя циклами развертки потенциала при перемешивании раствора для отвода продуктов восстановления от поверхности электрода, устанавливая на полярографе время задержки потенциала 0,1 с. Конечный потенциал от минус 0,45 до минус 0,50 В.

При переходе к анализу новой пробы необходимо торец электрода механически зачистить скальпелем и обмыть тридистиллированной водой. Непосредственно перед измерением АС необходима выдержка электролита без перемешивания в течение 30 с.

21.1.3.9.3.2. См. 21.1.2.9.3.3.

21.1.3.9.3.3. Все измерения для одной части пробы проводят при одинаковой чувствительности потенциометра.

21.1.3.9.3.4. Для получения достоверного результата одной части пробы регистрируют не менее 3-х измерений аналитического сигнала

электрохимического восстановления Cr (VI) и для одной точки графика берут среднее значение АС.

21.1.3.9.4. Мешающие влияния и их устранение

Органические вещества в концентрациях, соответствующих их содержанию в поверхностных водах, не оказывают мешающего влияния на результаты определения хрома, и оно возможно без предварительной подготовки пробы.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы.

21.1.3.10. Выполнение измерений

21.1.3.10.1. Измерение АС в фоновом электролите

В кварцевый электролизер электрохимической ячейки, тщательно вымытый концентрированной серной кислотой и многократно промытый тридистиллированной водой, помещают 0,5 см³ раствора серной кислоты концентрацией 3 моль/дм³, 0,1 см³ концентрированной ортофосфорной кислоты и приливают 9 см³ тридистиллированной воды. Раствор перемешивают в течение 10 мин, добавляют 0,5 см³ раствора дифенилкарбазида и продолжают перемешивать для образования комплекса в течение 15 мин.

Вспомогательные емкости и электролитические мостики заполняют раствором серной кислоты концентрацией 0,3 моль/дм³. Электролизер и вспомогательные емкости соединяют электролитическими мостиками. Графитовый электрод, механически очищенный скальпелем, опускают в электролизер. Платиновый и насыщенный хлорсеребряный электроды, служащие вспомогательным и электродом сравнения, помещают во вспомогательные емкости. На полярографе ПУ-1 устанавливают диапазон тока 10×1, дифференцирование +10, вид полярограммы – постоянно-токовая, амплитуда развертки 0,73 В, скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

Включают магнитную мешалку и проводят электролиз при перемешивании раствора и потенциале 0,35 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода в течение 2-3 мин. Затем отключают магнитную мешалку и через 30 с регистрируют АС фоновых электролитов в стадии электровосстановления хрома. Далее включают магнитную мешалку и проводят электрохимическую регенерацию поверхности рабочего электрода. АС фоновых электролитов h_f регистрируют 3 раза. Для расчетов используют среднее значение трех измерений.

21.1.3.10.2. Измерение АС в фоновом электролите с добавками

В режиме регенерации электрода в электролизер последовательно вводят две добавки по $0,3 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 2, перемешивая каждый раствор для образования комплекса в течение 15 мин. После введения каждой добавки проводят электролиз полученных растворов с концентрациями добавок $C_{\phi 1} = 1,5 \text{ мкг/дм}^3$ и $C_{\phi 2} = 3,0 \text{ мкг/дм}^3$ и регистрируют трижды величины АС $h_{\phi 1}$ и $h_{\phi 2}$ в условиях, аналогичных 21.1.3.10.1.

Выполнение процедур, описанных в 21.1.3.10.1 и 21.1.3.10.2, осуществляют при замене раствора одного или более реактивов, используемых в определении.

21.1.3.10.3. Выполнение измерений массовой концентрации хрома (VI)

В электролизер электрохимической ячейки помещают $0,5 \text{ см}^3$ раствора серной кислоты концентрацией 3 моль/дм³, $0,1 \text{ см}^3$ концентрированной ортофосфорной кислоты, приливают 9 см^3 анализируемой пробы воды и выполняют измерение АС пробы h_0 согласно 21.1.3.10.1.

21.1.3.10.4. Измерение АС в пробе с добавками

В соответствии с рекомендациями таблицы 21.6 в электролизер с пробой последовательно вводят две добавки C_1 и C_2 градуировочного раствора хрома и выполняют измерение АС в пробе с добавками h_1 и h_2 согласно 21.1.3.10.2.

Таблица 21.6

Объемы и концентрации добавок градуировочных растворов

Диапазон измеряемых концентраций хрома, мкг/дм ³	Объем добавок градуировочного раствора, см ³		Концентрация градуировочного раствора, мкг/дм ³	Концентрация хрома в анализируемом растворе, мкг/дм ³	
	V ₁	V ₂		C ₁	C ₂
0,5 – 3,0	0,3	0,3	50	1,5	3,0
3,0 – 10,0	0,1	0,1	500	5,0	10,0

21.1.3.10.5. Выполнение измерений массовой концентрации общего хрома

100 см^3 анализируемой пробы воды вносят в коническую колбу вместимостью 250 см^3 , приливают $0,3 \text{ см}^3$ раствора серной кислоты с концентрацией $0,5 \text{ моль/дм}^3$, 7 см^3 0,3 %-ного раствора персульфата

аммония и кипятят полученную смесь в течение 30 мин для окисления хрома (III) до хрома (VI). Раствор охлаждают, количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки на колбе тридистиллированной водой. Анализируют 9 см³ пробы в соответствии с 21.1.3.10.3 и 21.1.3.10.4.

21.1.3.11. Вычисление и оформление результатов измерений

21.1.3.11.1. Массовую концентрацию хрома (VI) (при выполнении измерений согласно 21.1.3.10.3) и хрома общего (при выполнении измерений согласно 21.1.3.10.5) в анализируемой пробе X, мкг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = (C_2 - C_1) \cdot \frac{h_o}{h_2 - h_1} - (C_{\phi 2} - C_{\phi 1}) \cdot \frac{h_{\phi}}{h_{\phi 2} - h_{\phi 1}}. \quad (21.10)$$

Если $h_{\phi} = 0$, то массовую концентрацию хрома (VI) и хрома общего в анализируемой пробе X, мкг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = (C_2 - C_1) \cdot \frac{h_o}{h_2 - h_1}. \quad (21.11)$$

21.1.3.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (21.12)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$); при превышении предела повторяемости поступают в соответствии с 21.1.3.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации хрома, мкг/дм³ (см. таблицу 21.5).

21.1.3.11.3. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

21.1.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

21.1.3.12.1. Общие положения

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

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения

измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

21.1.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

21.1.3.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

См. 2.5.2.1, часть 1.

21.1.3.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

21.1.4. РД 52.24.435. Массовая концентрация меди в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с 8,8'-дихинолилдисульфидом

21.1.4.1. Область применения

21.1.4.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации растворенных форм меди в природных и очищенных сточных водах в диапазоне от 1,0 до 100 мкг/дм³ фотометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией меди, превышающей 100 мкг/дм³, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация меди в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

21.1.4.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

21.1.4.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

21.1.4.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности резуль-

тата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 21.7.

Таблица 21.7

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации меди X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение по вторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
Объем анализируемой пробы 1000 см ³				
От 1,0 до 20,0 включ.	$0,1+0,02 \cdot X$	$0,1+0,04 \cdot X$	$0,1+0,06 \cdot X$	$0,2+0,12 \cdot X$
Объем анализируемой пробы 100 см ³				
От 20 до 100 включ.	$1+0,03 \cdot X$	$1+0,05 \cdot X$	$2+0,06 \cdot X$	$3+0,12 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией меди свыше 100 мкг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерений массовой концентрации меди в исходной пробе $\pm\Delta$ находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (21.13)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации меди в разбавленной пробе, рассчитанный по уравнению таблицы 21.7;

η – степень разбавления.

Предел обнаружения меди фотометрическим методом с 8,8'-ди-хинолилдисульфидом равен 0,5 мкг/дм³.

21.1.4.2.2. См. 15.3.2.2.

21.1.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

21.1.4.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

21.1.4.3.1.1. Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др.).

21.1.4.3.1.2. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

21.1.4.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

21.1.4.3.1.4. Термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с диапазоном от 0 °С до 100 °С.

21.1.4.3.1.5. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов меди ГСО 7255-96 (далее – ГСО).

21.1.4.3.1.6. Колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 исполнения 2, 2а вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

21.1.4.3.1.7. Пипетки градуированные 2-го класса точности, исполнения 2, 2а по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 5 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 5 шт.

21.1.4.3.1.8. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 20 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.

21.1.4.3.1.9. Пробирки градуированные исполнения 2 или колбы мерные с притёртой пробкой по ГОСТ 1770-74 вместимостью 25 см³ – 7 шт.

21.1.4.3.1.10. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1 дм³ – 2 шт.

21.1.4.3.1.11. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 600 см³ – 2 шт.

21.1.4.3.1.12. Колбы конические Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см³ – 6 шт.; 2 дм³ – 6 шт.

21.1.4.3.1.13. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-14/8, СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

21.1.4.3.1.14. Воронки делительные ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см³ – 4 шт.; 2 дм³ – 4 шт.

21.1.4.3.1.15. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 7 шт.; 56 мм – 1 шт.; 100 мм – 1 шт.

21.1.4.3.1.16. Установка из термически стойкого стекла для перегонки растворителей (круглодонная колба К-1 вместимостью 1 дм³ со взаимозаменяемым конусом 29/32, елочный дефлегматор длиной не менее 250 мм со взаимозаменяемыми конусами 19/26-29/32, холодильник прямой ХПТ исполнения 1 со взаимозаменяемыми конусами 14/23 длиной 300 мм или 400 мм и алонж АИ-14/23) по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

21.1.4.3.1.17. Эксикатор исполнения 2, диаметром 190 мм по ГОСТ 25336.

21.1.4.3.1.18. Палочка стеклянная.

21.1.4.3.1.19. Шпатели.

21.1.4.3.1.20. Слянки для хранения растворов темного стекла с завинчивающимися или притертыми пробками вместимостью 100 см³.

21.1.4.3.1.21. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 100 см³; 500 см³; 1000 см³.

21.1.4.3.1.22. Электроплитка с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

21.1.4.3.1.23. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

21.1.4.3.1.24. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

21.1.4.3.1.25. Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 21.1.4.3.1.

21.1.4.3.2. Реактивы и материалы

21.1.4.3.2.1. Медь сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, х.ч. (при отсутствии ГСО).

21.1.4.3.2.2. 8,8'-дихинолилдисульфид, C₁₈H₁₂N₂S₂, импортный.

21.1.4.3.2.3. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

21.1.4.3.2.4. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

21.1.4.3.2.5. Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 4461-77, х.ч.

21.1.4.3.2.6. Кислота аскорбиновая, фармакопейная.

21.1.4.3.2.7. Аммоний щавелевокислый 1-водный (оксалат аммония) по ГОСТ 5712-78, х.ч.

21.1.4.3.2.8. Водорода пероксид по ГОСТ 10929-76, х.ч.

21.1.4.3.2.9. Натрий уксуснокислый 3-водный (ацетат натрия) по ГОСТ 199-78, ч.д.а.

21.1.4.3.2.10. Хлороформ (трихлорметан) по ГОСТ 20015-88, очищенный.

21.1.4.3.2.11. Фильтры мембранные "Владипор МФАС-ОС-2", 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

21.1.4.3.2.12. Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

21.1.4.3.2.13. Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

21.1.4.3.2.14. Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556-81.

21.1.4.3.2.15. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

21.1.4.3.2.16. Вода бидистиллированная.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 21.1.4.3.2.

21.1.4.4. Метод измерений

Выполнение измерений основано на высокоизбирательном взаимодействии ионов меди (II) с 8,8'-дихинолилдисульфидом с образованием труднорастворимого в воде тиюксината меди (I). Полученный комплекс извлекают хлороформом, измеряют его оптическую плотность при длине волны 455 нм и по градуировочной зависимости находят пропорциональную оптической плотности концентрацию меди в анализируемой пробе.

21.1.4.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

21.1.4.5.2. См. 19.3.5.2.

21.1.4.5.3. См. 15.3.5.3.

21.1.4.5.4. Хлороформные экстракты тиюксината меди, а также прочие сливы хлороформа следует собирать в отдельную склянку с этикеткой "Слив хлороформа" и регенерировать в соответствии с приложением С.1 (часть 1) или утилизировать согласно установленным правилам.

21.1.4.5.5. См. 15.3.5.6.

21.1.4.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее года и освоившие методику.

21.1.4.7. Условия выполнения измерений

См. 15.4.7.1.

21.1.4.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации меди производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 % растворе соляной кислоты и в течение 10 мин в бидистиллированной воде. Первые порции фильтрата отбрасывают. Фильтрат подкисляют концентрированной азотной кислотой до $\text{pH} < 2$ из расчета 2 см^3 на 1 дм^3 воды (если этого недостаточно, добавляют еще кислоты) и хранят в полиэтиленовой посуде не более месяца.

21.1.4.9. Подготовка к выполнению измерений

21.1.4.9.1. Приготовление растворов и реактивов

21.1.4.9.1.1. Раствор 8,8'-дихинолилдисульфида, 2 %-ный

Растворяют 2,0 г 8,8'-дихинолилдисульфида в 100 см^3 раствора соляной кислоты, 1 моль/ дм^3 . Хранят в темной склянке не более 1 мес.

21.1.4.9.1.2. Раствор ацетата натрия, 30 %-ный

Растворяют 150 г ацетата натрия в 350 см^3 бидистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде не более 1 мес.

21.1.4.9.1.3. Раствор аскорбиновой кислоты, 10 %-ный

Растворяют 10 г аскорбиновой кислоты в 90 см^3 бидистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке в холодильнике не более недели.

21.1.4.9.1.4. Раствор соляной кислоты, 1 %-ный

Смешивают 15 см^3 концентрированной соляной кислоты с 500 см^3 бидистиллированной воды. Используется для отмывки мембранных фильтров.

21.1.4.9.1.5. Раствор соляной кислоты, 1 моль/ дм^3

Смешивают 42 см^3 концентрированной соляной кислоты с 460 см^3 бидистиллированной воды.

21.1.4.9.1.6. Раствор серной кислоты, 13 %-ный (для эксикатора)

Приливают при перемешивании $14,5 \text{ см}^3$ концентрированной серной кислоты к 170 см^3 дистиллированной воды.

21.1.4.9.2. Приготовление градуировочных растворов

21.1.4.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с содержанием меди $1,00 \text{ мг/см}^3$.

21.1.4.9.2.2. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией меди 100 мкг/см^3 вскрывают ампулу ГСО и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают $5,0 \text{ см}^3$ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и добавляют 2 капли соляной кислоты. Доводят объем в колбе до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 3 мес.

21.1.4.9.2.3. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией меди $2,00 \text{ мкг/см}^3$ в мерную колбу вместимостью 100 см^3 при помощи пипетки вместимостью 2 см^3 приливают $2,0 \text{ см}^3$ раствора меди с концентрацией 100 мкг/см^3 и 4-5 капель соляной кислоты. Объем раствора доводят до метки на колбе бидистиллированной водой и перемешивают.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 1 мес.

21.1.4.9.2.4. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор меди, приготовленный из сульфата меди. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложении В.16.

21.1.4.9.3. Установление градуировочной зависимости для выполнения измерений при объеме пробы 1000 см^3

Для приготовления градуировочных образцов в делительные воронки вместимостью 2 дм^3 помещают по $1,0 \text{ дм}^3$ бидистиллированной воды и последовательно вносят 0; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 5,00 см^3 градуировочного раствора с массовой концентрацией меди $2,00 \text{ мкг/см}^3$ (см. 21.1.4.9.2.3). Содержание меди в полученных растворах составит соответственно 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг. Добавляют 30 см^3 раствора ацетата натрия, 5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, 1 см^3 раствора 8,8'-дихинолилдисульфида, перемешивают и выдерживают 30 мин. Затем приливают по 25 см^3 хлороформа и выполняют экстракцию, встряхивая воронку в течение 3 мин.

После расслоения фаз хлороформный экстракт сливают через комочки ваты, помещенной в лабораторную воронку и смоченной хлороформом, в градуированную пробирку или мерную колбу вместимостью 25 см^3 . Промывают вату хлороформом, сливая его в ту же пробирку или колбу, доводят объем экстракта до 25 см^3 и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность экстрактов по отношению к хлороформу на фотометре с непрерывной разверткой спектра (спектрофотометре) при длине волны 455 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – 440 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности растворов, содержащих медь.

Градуировочную зависимость рассчитывают методом наименьших квадратов в координатах: содержание ионов меди в пробе в мкг – оптическая плотность.

Градуировочную зависимость устанавливают при использовании новой партии 8,8'-дихинолилдисульфида, но не реже одного раза в год.

21.1.4.9.4. Установление градуировочной зависимости для выполнения измерений при объеме пробы 100 см³

В делительные воронки вместимостью 250 см³ помещают по 100 см³ бидистиллированной воды и последовательно вносят 0; 1,0; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 см³ градуировочного раствора с массовой концентрацией меди 2,00 мкг/см³ (см. 21.1.4.9.2.3). Содержание меди в полученных растворах составит соответственно 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг. Добавляют 3 см³ раствора ацетата натрия, 1 см³ раствора аскорбиновой кислоты, 0,3 см³ раствора 8,8'-дихинолилдисульфида, перемешивают и выдерживают 30 мин. Затем приливают по 20 см³ хлороформа и выполняют экстракцию, встряхивая воронку в течение 3 мин.

После расслоения фаз хлороформный экстракт сливают через комочки ваты, помещенной в лабораторную воронку и смоченной хлороформом, в градуированную пробирку или мерную колбу вместимостью 25 см³. Промывают вату хлороформом, сливая его в ту же пробирку или колбу, доводят объем экстракта до 25 см³ и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность экстрактов по отношению к хлороформу на фотометре с непрерывной разверткой спектра (спектрофотометре) при длине волны 455 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – 440 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности растворов, содержащих медь.

Градуировочную зависимость рассчитывают методом наименьших квадратов в координатах: содержание ионов меди в пробе в мкг – оптическая плотность.

Градуировочную зависимость устанавливают при использовании

новой партии 8,8'-дихинолилдисульфида, но не реже одного раза в год.

21.1.4.9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

21.1.4.9.5.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении новых растворов 8,8'-дихинолилдисульфида и ацетата натрия.

Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 21.1.4.9.3 и 21.1.4.9.4 (не менее 3).

21.1.4.9.5.2. См. 2.5.3, часть 1, и таблицу 21.8.

21.1.4.9.5.3. Допускается проводить контроль стабильности градуировочной характеристики для одного диапазона концентраций, если массовая концентрация меди в анализируемых пробах воды находится в его пределах.

Таблица 21.8

Допустимые расхождения между измеренными и приписанными значениями содержания меди в образцах при контроле стабильности градуировочной характеристики

Приписанное значение содержания меди в образце C , мкг	Допустимое расхождение d , мкг	
	Объем пробы 1000 см ³	Объем пробы 100 см ³
1,0	0,14	-
2,0	0,18	0,20
4,0	0,26	0,30
6,0	0,34	0,40
8,0	0,42	0,50
10,0	0,50	0,60

21.1.4.10. Выполнение измерений

21.1.4.10.1. Выполнение измерений при объеме пробы 1000 см³

21.1.4.10.1.1. Отбирают 1000 см³ отфильтрованной анализируемой воды в коническую колбу вместимостью 2 дм³, добавляют 2 см³ концентрированной азотной кислоты, (если проба была законсервирована, азотную кислоту не добавляют), 4-5 см³ пероксида водорода и кипятят 20 мин.

Пробу охлаждают и переносят в делительную воронку вместимостью 2 дм³. Прибавляют 0,3-0,5 г оксалата аммония, 30 см³ раствора ацетата натрия и при необходимости доводят pH до 5-6, добавляя еще

раствор ацетата натрия или соляную кислоту (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Добавляют 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты, 1 см³ раствора 8,8'-дихинолилдисульфида, перемешивают и выдерживают в течение 30 мин. Затем приливают 25 см³ хлороформа и выполняют экстракцию, встряхивая воронку в течение 3 мин. После расслоения фаз хлороформный экстракт сливают через комочек ваты, помещенной в лабораторную воронку и смоченной хлороформом, в градуированную пробирку или мерную колбу вместимостью 25 см³. Промывают вату хлороформом, сливая его в ту же пробирку или колбу, доводят объем экстракта до 25 см³ и перемешивают.

Одновременно с серией анализируемых проб воды выполняют холостой опыт, используя такой же объем бидистиллированной воды.

Измеряют оптическую плотность холостого опыта и проб по отношению к хлороформу на фотометре (спектрофотометре) с непрерывной разверткой спектра при длине волны 455 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – 440 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см. Если оптическая плотность холостого опыта превышает величину 0,06, повторяют холостой опыт с новой порцией бидистиллированной воды. Наименьшее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

21.1.4.10.1.2. Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют измерения, используя 500 см³ анализируемой воды, разбавленной до 1000 см³ бидистиллированной водой требуемой чистоты (оценка по значению холостого опыта). Если вода была законсервирована, добавляют 1 см³ концентрированной азотной кислоты, в противном случае – 2 см³ и далее выполняют измерения согласно 21.1.4.10.1.

Если и в этом случае измеренная оптическая плотность пробы выходит за пределы градуировочной зависимости, либо заранее известно, что концентрация меди в пробе превышает 20 мкг/дм³, выполняют измерение согласно 21.1.4.10.2.

21.1.4.10.2. Выполнение измерений при объеме пробы 100 см³

Отбирают 100 см³ отфильтрованной анализируемой воды в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 0,2 см³ концентрированной азотной кислоты, (если проба законсервирована, азотную кислоту не добавляют), 1 см³ пероксида водорода и кипятят 20 мин.

Пробу охлаждают и переносят в делительную воронку вместимостью 250 см³. Прибавляют 0,05-0,1 г оксалата аммония, 3 см³ раствора ацетата натрия и при необходимости доводят pH до 5-6, добавляя еще

раствор ацетата натрия или соляную кислоту (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Добавляют 1 см³ раствора аскорбиновой кислоты, 0,3 см³ раствора 8,8'-дихинолилдисульфида, перемешивают и выдерживают в течение 30 мин. Затем приливают 20 см³ хлороформа и выполняют экстракцию, встряхивая воронку в течение 3 мин. После расслоения фаз хлороформный экстракт сливают через комочек ваты, помещенной в лабораторную воронку и смоченной хлороформом, в градуированную пробирку или мерную колбу вместимостью 25 см³. Промывают вату хлороформом, сливая его в ту же пробирку или колбу, доводят объем экстракта до 25 см³ и перемешивают.

Одновременно с серией анализируемых проб выполняют холостой опыт, используя 100 см³ бидистиллированной воды.

Измеряют оптическую плотность холостого опыта и проб по отношению к хлороформу на фотометре (спектрофотометре) с непрерывной разверткой спектра при длине волны 455 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – 440 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют измерения, взяв меньшую аликвоту анализируемой воды и разбавив ее до 100 см³ бидистиллированной водой.

21.1.4.10.3. Устранение мешающих влияний

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием пробы. Возможное мешающее влияние органической матрицы пробы устраняют предварительным разрушением комплексов меди с органическими веществами кипячением пробы с пероксидом водорода в кислой среде.

21.1.4.11. Вычисление результатов измерений

21.1.4.11.1. Содержание меди в аликвоте пробы воды, взятой для анализа, находят по соответствующей градуировочной зависимости.

Массовую концентрацию меди X , мкг/дм³, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V}, \quad (21.14)$$

где a – содержание меди в пробе воды, найденное по градуировочной зависимости, мкг;

V – объём аликвоты пробы, взятый для анализа, см³.

21.1.4.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 (P = 0,95), \quad (21.15)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации меди, мкг/дм³ (см. таблицу 21.7).

21.1.4.11.3. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

21.1.4.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

21.1.4.12.1. Общие положения

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

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

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности).

21.1.4.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

21.1.4.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5, часть 1.

21.1.4.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

21.1.5. РД 52.24.448. Массовая концентрация свинца в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с гексаоксациклоазохромом

21.1.5.1. Область применения

21.1.5.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации растворенных форм свинца в природных и очищенных сточных водах в диапазоне от 0,010 до 0,050 мг/дм³ фотометрическим методом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией свинца, превышающей 0,050 мг/дм³, допускается выполнение измерений после разбавления пробы бидистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация свинца в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

21.1.5.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

21.1.5.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

21.1.5.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 21.9.

Таблица 21.9

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации свинца X , мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,010 до 0,050 включ.	0,0014	0,0017	0,0025	0,0049

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией

свинца свыше 0,0500 мг/дм³ после соответствующего разбавления границы погрешности измерений ($\pm\Delta$) массовой концентрации свинца в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (21.16)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации свинца в разбавленной пробе, приведенный в таблице 21.9;
 η – степень разбавления.

Предел обнаружения свинца фотометрическим методом с гексаоксациклоазохромом равен 0,005 мг/дм³.

21.1.5.2.2. См. 15.3.2.2.

21.1.5.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

21.1.5.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

21.1.5.3.1.1. Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др.).

21.1.5.3.1.2. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

21.1.5.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

21.1.5.3.1.4. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов свинца ГСО 7252-96 (далее – ГСО).

21.1.5.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74 исполнения 2, 2а вместимостью: 25 см³ – 6 шт.; 100 см³ – 8 шт.; 500 см³ – 1 шт.

21.1.5.3.1.6. Пипетки градуированные 2-го класса точности, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 4 шт.; 2 см³ – 3 шт.; 5 см³ – 4 шт.; 10 см³ – 4 шт.

21.1.5.3.1.7. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.

21.1.5.3.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 3 шт.; 100 см³ – 3 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

21.1.5.3.1.9. Пробирка градуированная исполнения 1 (коническая) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 1 шт.

21.1.5.3.1.10. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 400 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 2 шт.

21.1.5.3.1.11. Колбы конические Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см³ – 10 шт.

21.1.5.3.1.12. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 3 шт.

21.1.5.3.1.13. Воронки фильтрующие ВФ исполнения 1 с пористым фильтром ПОР 40 диаметром 40 мм по ГОСТ 25336-82 – 3 шт.

21.1.5.3.1.14. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 3 шт.; 56 мм – 1 шт.

21.1.5.3.1.15. Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 – 6 шт.

21.1.5.3.1.16. Склянки для хранения растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 дм³.

21.1.5.3.1.17. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб воды и растворов вместимостью 0,25; 0,5 дм³.

21.1.5.3.1.18. Колонка хроматографическая диаметром 1,5-1,8 см и высотой 25-30 см.

21.1.5.3.1.19. Устройство для обработки проб воды УФ-облучением типа УФР, ФК-12 М или другое с набором кварцевых пробирок вместимостью не менее 20 см³.

21.1.5.3.1.20. Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.

21.1.5.3.1.21. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 21.1.5.3.1.

21.1.5.3.2. Реактивы и материалы

21.1.5.3.2.1. Свинец (II) азотнокислый (нитрат свинца) по ГОСТ 4236-77, х.ч. (при отсутствии ГСО).

21.1.5.3.2.2. Гексаоксациклоазохром, импортный или синтезированный по заказу.

21.1.5.3.2.3. Марганец (II) нитрат 4-водный по ТУ 6-09-01-613-80, ч.д.а.

21.1.5.3.2.4. Кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815-76, ч.д.а.

21.1.5.3.2.5. Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, концентрированная, х.ч.

21.1.5.3.2.6. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

21.1.5.3.2.7. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

21.1.5.3.2.8. Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

21.1.5.3.2.9. Калий надсерноокислый (персульфат калия) по

ГОСТ 4146-74, ч.д.а.

21.1.5.3.2.10. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

21.1.5.3.2.11. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, х.ч.

21.1.5.3.2.12. Катионит сильноокислотный КУ-2-8-чС по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

21.1.5.3.2.13. Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

21.1.5.3.2.14. Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

21.1.5.3.2.15. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

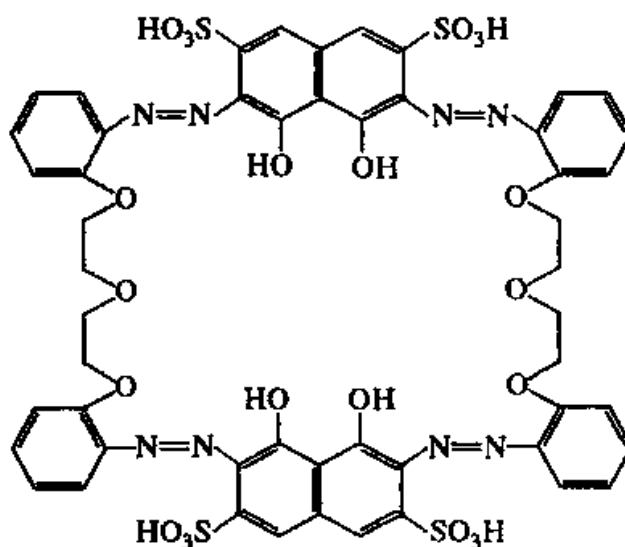
21.1.5.3.2.16. Вода бидистиллированная.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 21.1.5.3.2.

21.1.5.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации свинца основано на взаимодействии ионов свинца с гексаоксациклоазохромом (ГОЦАХ) в солянокислой среде с образованием окрашенного в синий цвет комплекса с максимумом поглощения при 720 нм. Концентрирование свинца и отделение его от сопутствующих компонентов достигается соосаждением с диоксидом марганца.

Формула ГОЦАХ приведена ниже:



21.1.5.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

21.1.5.5.2. См. 19.3.5.2.

21.1.5.5.3. См. 15.3.5.3.

21.1.5.5.4. См. 18.2.5.4.

21.1.5.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 1 года и освоившие методику.

21.1.5.7. Условия выполнения измерений

См. 15.4.7.1.

21.1.5.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации свинца производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 10 мин в 1 %-ном растворе азотной кислоты, затем 10 мин в бидистиллированной воде. Первые порции фильтрата отбрасывают. Фильтрат подкисляют концентрированной азотной кислотой до $\text{pH} < 2$ из расчета 1 см^3 на $0,25 \text{ дм}^3$ воды (если этого недостаточно, добавляют еще кислоты) и хранят в полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде не более месяца. Объем отбираемой воды не менее $0,2 \text{ дм}^3$.

21.1.5.9. Подготовка к выполнению измерений

21.1.5.9.1. Приготовление растворов и реактивов

21.1.5.9.1.1. Раствор ГОЦАХ

Растворяют 0,010 г ГОЦАХ в 60 см^3 бидистиллированной воды. Пропускают раствор через колонку с катионитом в H^+ -форме и соби-

рают его в мерную колбу вместимостью 100 см³. Колонку промывают бидистиллированной водой, собирая промывную воду в ту же мерную колбу, доводят объем раствора до метки и перемешивают. Раствор ГОЦАХ хранят в холодильнике не более 10 дней.

21.1.5.9.1.2. Раствор азотной кислоты, 1 моль/дм³

Приливают 36 см³ концентрированной азотной кислоты к 465 см³ бидистиллированной воды и перемешивают. Раствор устойчив.

21.1.5.9.1.3. Раствор азотной кислоты, 1 %-ный

Смешивают 5,5 см³ концентрированной азотной кислоты с 500 см³ бидистиллированной воды. Раствор устойчив. Используют для очистки фильтров.

21.1.5.9.1.4. Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм³

Смешивают 85 см³ концентрированной соляной кислоты со 165 см³ дистиллированной воды.

21.1.5.9.1.5. Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм³

Смешивают 21 см³ концентрированной соляной кислоты с 230 см³ дистиллированной воды.

21.1.5.9.1.6. Раствор соляной кислоты, 0,1 моль/дм³

Растворяют 4,3 см³ концентрированной соляной кислоты в 500 см³ бидистиллированной воды.

21.1.5.9.1.7. Раствор нитрата марганца, 10 %-ный

Растворяют 14 г $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ в 86 см³ бидистиллированной воды. Хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 мес.

21.1.5.9.1.8. Раствор перманганата калия, 1 %-ный

Растворяют 1,0 г $KMnO_4$ в 100 см³ бидистиллированной воды. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой не более 7 дней.

21.1.5.9.1.9. Раствор персульфата калия, 5 %-ный

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 47 см³ бидистиллированной воды, 0,5 см³ концентрированной серной кислоты, 2,5 г персульфата калия и перемешивают до растворения. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 10 дней.

21.1.5.9.1.10. Раствор аскорбиновой кислоты, 10 %-ный

Растворяют 10 г аскорбиновой кислоты в 90 см³ бидистиллированной воды и добавляют 1 см³ раствора азотной кислоты 1 моль/дм³. Хранят в темной склянке в холодильнике не более 5 дней.

21.1.5.9.1.11. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

Растворяют 20 г гидроксида натрия в 500 см³ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

21.1.5.9.1.12. Подготовка колонки с катионитом в H^+ -форме

Подготовка и регенерация колонки с катионитом в H^+ -форме приведены в приложении П.1 часть 1.

Колонку используют для пропускания раствора ГОЦАХ 10-12 раз, а затем регенерируют.

21.1.5.9.2. Приготовление градуировочных растворов

21.1.5.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией свинца $1,00 \text{ мг/см}^3$. Вскрывают ампулу ГСО и ее содержимое переносят в сухую чистую градуированную пробирку. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией свинца $0,0500 \text{ мг/см}^3$ отбирают $5,0 \text{ см}^3$ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см^3 и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Добавляют $0,4 \text{ см}^3$ концентрированной азотной кислоты, доводят объем в колбе до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 6 мес.

21.1.5.9.2.2. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией свинца $0,0010 \text{ мг/см}^3$ градуированной пипеткой вместимостью 2 см^3 отбирают $2,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией свинца $0,0500 \text{ мг/см}^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят не более трёх дней.

21.1.5.9.2.3. Если массовая концентрация свинца в ГСО не равна точно $1,00 \text{ мг/см}^3$, рассчитывают массовую концентрацию свинца в полученных градуировочных растворах в соответствии с концентрацией конкретного образца.

21.1.5.9.2.4. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор свинца, приготовленный из нитрата свинца. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении В.17.

21.1.5.9.3. Установление градуировочной зависимости

21.1.5.9.3.1. Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 100 см^3 последовательно вносят 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; и $5,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора свинца с массовой концентрацией $0,0010 \text{ мг/см}^3$ и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Массовая концентрация свинца в полученных растворах составит соответственно 0; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; $0,050 \text{ мг/дм}^3$.

21.1.5.9.3.2. Растворы из мерных колб количественно переносят в конические колбы вместимостью 250 см³, ополаскивая мерные колбы 2 см³ бидистиллированной воды, затем добавляют в каждую колбу по 0,3 см³ концентрированной азотной кислоты, по 1 см³ раствора персульфата калия и тщательно перемешивают. Содержимое каждой колбы приблизительно равными частями переносят в две или несколько кварцевых пробирок (в зависимости от вместимости пробирок), помещают пробирки в устройство для обработки проб воды УФ-облучением и облучают 20 мин.

После облучения растворы количественно переносят в конические колбы вместимостью 250 см³ и далее их обрабатывают и выполняют измерение оптической плотности, как описано в 21.1.5.10.2-21.1.5.10.3.

21.1.5.9.3.3. Градуировочную зависимость оптической плотности образцов от массовой концентрации свинца рассчитывают методом наименьших квадратов или используют компьютерную программу.

Градуировочную зависимость устанавливают при использовании новой партии ГОЦАХ или другого измерительного прибора, но не реже одного раза в год.

21.1.5.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

21.1.5.9.4.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового раствора ГОЦАХ. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 21.1.5.9.3 (не менее трёх).

21.1.5.9.4.2. См. 2.5.3, часть 1.

21.1.5.10. Выполнение измерений

21.1.5.10.1. Мерным цилиндром вместимостью 100 см³ отбирают 100 см³ отфильтрованной анализируемой воды, помещают ее в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 0,3 см³ концентрированной азотной кислоты, (если проба была законсервирована, азотную кислоту не добавляют) и 1 см³ раствора персульфата калия.

Полученную смесь переносят примерно равными частями в две или несколько кварцевых пробирок (в зависимости от вместимости последних), помещают в устройство для обработки проб воды УФ-облучением и облучают 20 мин.

21.1.5.10.2. После облучения горячую пробу воды количественно переносят назад в коническую колбу вместимостью 250 см³, ополаскивая каждую пробирку 1-2 см³ бидистиллированной воды. Если после облучения температура пробы ниже 80° С, ее подогревают на электроплитке, добавляют 10 см³ раствора азотной кислоты, 1 моль/дм³, 5 см³ раствора нитрата марганца и 3 см³ раствора перманганата калия, перемешивают и дают постоять 10 мин. Затем с помощью фильтрующей воронки с пористым фильтром (см. 21.1.5.3.1.13) отделяют осадок и промывают его на фильтре двумя порциями горячей бидистиллированной воды объемом по 8-10 см³. Первой порцией промывной воды промывают также колбу, в которой проводилось осаждение. Фильтрат отбрасывают, осадок растворяют 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты, сливая раствор в мерную колбу вместимостью 25 см³. Промывают фильтр 5-7 см³ горячей бидистиллированной воды, сливая промывную воду в ту же мерную колбу. К раствору в мерной колбе добавляют 10 см³ раствора соляной кислоты, 0,1 моль/дм³, 1,5 см³ раствора ГОЦАХ, доводят объем пробы до 25 см³ раствором соляной кислоты, 0,1 моль/дм³, перемешивают и ставят в темное место для развития окраски.

Одновременно с серией анализируемых проб выполняют обработку холостой пробы, используя 100 см³ бидистиллированной воды.

21.1.5.10.3. Через 15-20 мин (не более!) измеряют оптическую плотность анализируемых и холостой проб по отношению к дистиллированной воде на фотометре (спектрофотометре) с непрерывной разверткой спектра при длине волны 720 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – 670 или 750 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см. Значение оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют измерение, взяв меньшую аликвоту анализируемой воды и разбавив ее до 100 см³ бидистиллированной водой. Аликвоту пробы воды для разбавления выбирают таким образом, чтобы концентрация свинца в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 0,030 до 0,050 мг/дм³.

21.1.5.10.4. Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы. Возможные мешающие влияния матрицы пробы устраняют путем разрушения органических веществ УФ-облучением и выделением свинца из воды соосаждением с диоксидом марганца в виде PbO₂.

21.1.5.11. Вычисление результатов измерений

21.1.5.11.1. Массовую концентрацию свинца X , мг/дм³, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot 100}{V}, \quad (21.17)$$

где C – массовая концентрация свинца, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

V – объём аликвоты пробы воды, взятый для анализа, см³.

21.1.5.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (21.18)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации свинца, мг/дм³ (см. таблицу 21.9).

21.1.5.11.3. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

21.1.5.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

21.1.5.12.1. Общие положения

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

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности).

21.1.5.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

21.1.5.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5, часть 1.

21.1.5.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

21.1.6. РД 52.24.522. Массовая концентрация хрома общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с дифенилкарбазидом

21.1.6.1. Область применения

21.1.6.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации хрома общего в природных и очищенных сточных водах в диапазоне от 2,0 до 150 мкг/дм³ фотометрическим методом с дифенилкарбазидом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией хрома общего, превышающей 150 мкг/дм³, допускается выполнение измерений после разбавления пробы бидистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация хрома общего в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 100 до 150 мкг/дм³.

21.1.6.1.2. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

21.1.6.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

21.1.6.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 21.10.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией хрома общего свыше 150 мкг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации хрома общего в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = \pm 6 \cdot \eta, \quad (21.19)$$

где η – степень разбавления.

Предел обнаружения хрома общего экстракционно-фотометрическим методом равен 1 мкг/дм³.

21.1.6.2.2. См. 15.3.2.2.

Таблица 21.10

**Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих
при принятой вероятности $P = 0,95$**

Диапазон измерений массовой концентрации хрома общего X , мкг/дм ³	Показатель по- вторяемости (среднеквадра- тическое откло- нение повто- ряемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель вос- производимости (среднеквадра- тическое откло- нение воспроиз- водимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематиче- ской погреш- ности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешно- сти) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
Экстракционно-фотометрическое измерение				
От 2,0 до 10,0 включ. Св. 10,0 до 30,0 включ.	$0,2+0,046 \cdot X$ 0,6	$0,4+0,10 \cdot X$ $0,8+0,068 \cdot X$	$0,2+0,052 \cdot X$ $0,4+0,037 \cdot X$	$0,8+0,21 \cdot X$ $1,6+0,14 \cdot X$
Фотометрическое измерение				
От 10 до 20 включ. Св. 20 до 150 включ.	1 1	1 2	2 3	4 6

21.1.6.3. Средства измерений, вспомогательные устройст- ва, реактивы, материалы

21.1.6.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройст- ва

21.1.6.3.1.1. Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др.)

21.1.6.3.1.2. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

21.1.6.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

21.1.6.3.1.4. Государственный стандартный образец состава раствора ионов хрома ГСО 7257-96 (далее – ГСО).

21.1.6.3.1.5. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 10 шт.; 200 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

21.1.6.3.1.6. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 4 шт.; 2 см³ – 2 шт.; 5 см³ – 3 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.

21.1.6.3.1.7. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см³ – 3 шт.

21.1.6.3.1.8. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

21.1.6.3.1.9. Пробирки градуированные исполнения 2, с взаимозаменяемым конусом 14/23, с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 7 шт.

21.1.6.3.1.10. Пробирки градуированные исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 2 шт.

21.1.6.3.1.11. Колбы типа Кн или П исполнения 1, со взаимозаменяемым конусом 29/32, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см³ – 7 шт.

21.1.6.3.1.12. Стаканы В-2, ТС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 400 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

21.1.6.3.1.13. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-34/12 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

21.1.6.3.1.14. Воронки делительные ВД исполнения 1, 3, ХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 см³ – 4 шт.

21.1.6.3.1.15. Воронки лабораторные, тип В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 25-36 мм – 7 шт.; 56 мм – 2 шт.

21.1.6.3.1.16. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 100 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

21.1.6.3.1.17. Установка из стекла для перегонки растворителей (перегонная колба вместимостью 1 дм³ с взаимозаменяемым конусом 29/32; ёлочный дефлегматор длиной не менее 25 см с взаимозаменяемыми конусами 14/23, 29/32; насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 14/23; холодильник ХПТ длиной не менее 30 см с взаимозаменяемым конусом 14/23; алонж) по ГОСТ 25336-82, термометр ртутный с диапазоном от 0 °С до 100 °С по ГОСТ 13646-68.

21.1.6.3.1.18. Посуда стеклянная для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 дм³.

21.1.6.3.1.19. Флакон полиэтиленовый (полипропиленовый) для хранения раствора фторида натрия вместимостью 0,1 дм³.

21.1.6.3.1.20. Шпатель по ГОСТ 9147-80.

21.1.6.3.1.21. Штатив для пробирок.

21.1.6.3.1.22. Штатив для делительных воронок.

21.1.6.3.1.23. Холодильник бытовой.

21.1.6.3.1.24. Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-82.

21.1.6.3.1.25. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

21.1.6.3.1.26. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

21.1.6.3.1.27. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных обеззоленных фильтров.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 21.1.6.3.1.

21.1.6.3.2. Реактивы и материалы

21.1.6.3.2.1. Калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч. (при отсутствии ГСО).

21.1.6.3.2.2. 1,5-дифенилкарбазид по ТУ 6-09-07-1672-89, ч.д.а.

21.1.6.3.2.3. Натрий фтористый (фторид натрия) по ГОСТ 4463-76, ч.д.а.

21.1.6.3.2.4. Натрия азид (азид натрия) импортный, х.ч.

21.1.6.3.2.5. Кислота трихлоруксусная по ТУ 6-09-1926-77, ч.

21.1.6.3.2.6. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

21.1.6.3.2.7. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

21.1.6.3.2.8. Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

21.1.6.3.2.9. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.

21.1.6.3.2.10. Спирт изоамиловый по ГОСТ 5830-79, ч.д.а.

21.1.6.3.2.11. Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч. (для эксикатора).

21.1.6.3.2.12. Натрий сернокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.

21.1.6.3.2.13. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

21.1.6.3.2.14. Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента».

21.1.6.3.2.15. Фильтры бумажные обеззоленные «красная лента» по ТУ 6-09-1678-86, диаметром не более 6 см.

21.1.6.3.2.16. Фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 21.1.6.3.2.

21.1.6.4. Метод измерений

Выполнение измерений основано на окислении хрома (III) до хрома (VI) и взаимодействии хрома (VI) с дифенилкарбазидом в кислой среде, создаваемой серной и трихлоруксусной кислотами, с образованием красно-фиолетового положительно заряженного внутри-

комплексного соединения.

При определении концентраций хрома общего от 20 до 30 мкг/дм³ включительно допускается проводить определение как с концентрированием, так и без него. В диапазоне измерений массовой концентрации хрома общего от 10 до 20 мкг/дм³ метод измерения выбирают в зависимости от требований к точности измерений, поскольку погрешность экстракционно-фотометрического метода меньше погрешности фотометрического метода (см. таблицу 21.10).

Максимум оптической плотности в спектре водного раствора комплекса находится при 540 нм, экстракта – при 550 нм.

21.1.6.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

21.1.6.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации хрома общего в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

21.1.6.5.2. См. 19.3.5.2.

21.1.6.5.3. См. 15.3.5.3.

21.1.6.5.4. См. 17.2.5.4.

21.1.6.5.5. См. 15.3.5.6.

21.1.6.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее года и освоившие методику.

21.1.6.7. Условия выполнения измерений

См. 15.4.7.1.

21.1.6.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации хрома общего производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы как можно быстрее после отбора (не позже 2 ч) фильтруют через мембранный фильтр

0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 10 мин в 1 %-ном растворе соляной кислоты, затем в дистиллированной воде. Первые порции фильтрата отбрасывают. Объем отбираемой пробы не менее 200 см³. Пробу консервируют концентрированной серной кислотой из расчета 1 см³ на 1,0 дм³ воды. Законсервированную пробу хранят до анализа в стеклянной посуде не более 10 сут.

21.1.6.9. Подготовка к выполнению измерений

21.1.6.9.1. Приготовление растворов и реактивов

21.1.6.9.1.1. Раствор 1,5-дифенилкарбазида, 0,25 %-ный

Взвешивают в бюксе 0,10 г 1,5-дифенилкарбазида, переносят его в стакан вместимостью 100 см³ и растворяют в 50 см³ этилового спирта. Раствор 1,5-дифенилкарбазида в этиловом спирте должен быть практически бесцветным, если же при растворении появляется окраска, то следует проверить качество 1,5-дифенилкарбазида, либо перегнать этиловый спирт. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике до появления бледно-желтой или розовой окраски (но не более месяца).

Спирт перегоняют в стеклянной установке с дефлегматором. При перегонке 1 дм³ этилового спирта первую порцию (около 50 см³) отбрасывают, отгоняют примерно 850-870 см³ спирта для использования, остаток спирта в перегонной колбе также отбрасывают.

21.1.6.9.1.2. Раствор трихлоруксусной кислоты, 20 %-ный

В мерную колбу вместимостью 200 см³ помещают 50 г трихлоруксусной кислоты и растворяют в бидистиллированной воде. Объем раствора доводят бидистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 мес.

21.1.6.9.1.3. Раствор фторида натрия, 3 %-ный

В стакан вместимостью 250 см³ помещают 3,0 г фторида натрия и растворяют в 100 см³ бидистиллированной воды при слабом нагревании. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 1 мес.

21.1.6.9.1.4. Раствор азидата натрия, 30 %-ный

Растворяют 9 г азидата натрия в 21 см³ бидистиллированной воды. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике.

21.1.6.9.1.5. Раствор соляной кислоты, 1 %-ный

В стакан вместимостью 400 см³ приливают 250 см³ дистиллированной воды, добавляют 7 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают.

21.1.6.9.1.6. Раствор серной кислоты (1:1)

В термостойкий стакан вместимостью 1000 см³ вносят 400 см³ дистиллированной воды и осторожно приливают 400 см³ концентрированной серной кислоты, непрерывно перемешивая смесь стеклянной палочкой. После охлаждения переносят в толстостенную склянку. Срок хранения не ограничен.

21.1.6.9.1.7. Раствор перманганата калия, 1%-ный

В 25 см³ бидистиллированной воды растворяют 0,25 г перманганата калия. Раствор хранят в течение 1 недели в склянке из темного стекла.

21.1.6.9.1.8. Натрия сульфат (безводный)

Для удаления органических примесей сульфат натрия прокаливают при температуре 400 °С в течение 8 ч. Хранят в эксикаторе 1 мес.

21.1.6.9.1.9. Бидистиллированная вода

Для получения бидистиллированной воды в перегонную колбу наливают дистиллированную воду, добавляют 0,1 г перманганата калия на 1 дм³ воды и несколько капель концентрированной серной кислоты. Колбу нагревают, первую порцию отгона отбрасывают (не менее 50 см³), оставляя после перегонки в колбе около 10 % от первоначального объема дистиллированной воды. Хранят бидистиллированную воду в склянке с притертой стеклянной или завинчивающейся полипропиленовой пробкой.

21.1.6.9.2. Приготовление градуировочных растворов

21.1.6.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией хрома 1,00 мг/см³.

Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую пробирку. Для приготовления градуировочного раствора № 1 отбирают 5,0 см³ образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят объем в колбе до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация хрома в градуировочном растворе № 1 составит 100 мг/дм³ (если концентрация хрома в ГСО не равна точно 1,00 мг/см³, рассчитывают массовую концентрацию хрома в градуировочном растворе № 1 в соответствии с концентрацией конкретного образца). Раствор хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла в холодильнике 1 мес.

21.1.6.9.2.2. Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см³ отбирают 5,0 см³ гра-

дуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой. Массовая концентрация хрома в градуировочном растворе № 2 составит 5,00 мг/дм³. Раствор используют в день приготовления.

21.1.6.9.2.3. Для приготовления градуировочного раствора № 3 градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,0 см³ раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой. Массовая концентрация хрома в градуировочном растворе № 3 составит 1,00 мг/дм³. Раствор используют в день приготовления.

21.1.6.9.2.4. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор, приготовленный из дихромата калия. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении В.18.

21.1.6.9.3. Установление градуировочных зависимостей

21.1.6.9.3.1. Для установления градуировочной зависимости при выполнении измерений хрома в водном растворе в мерные колбы вместимостью 100 см³ градуированными пипетками вместимостью 1 и 5 см³ вносят 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 см³ градуировочного раствора №2 с массовой концентрацией хрома 5,00 мг/дм³, доводят объём растворов до меток бидистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовые концентрации хрома в полученных градуировочных образцах равны, соответственно, 0; 25; 50; 75; 100; 125; 150 мкг/дм³. Из каждой колбы цилиндром вместимостью 100 см³ отбирают 80 см³ раствора, переносят его в сухие конические или плоскодонные колбы вместимостью 250 см³. Выполняют определение хрома согласно 21.1.6.10.1, измеряя оптическую плотность водного раствора.

21.1.6.9.3.2. Для установления градуировочной зависимости при выполнении измерений хрома с экстракционным концентрированием в мерные колбы вместимостью 100 см³ с помощью градуированных пипеток вместимостью 1 и 5 см³ помещают 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 см³ раствора с массовой концентрацией хрома 1,00 мг/дм³, доводят бидистиллированной водой до метки и перемешивают. Массовые концентрации хрома в полученных градуировочных образцах равны, соответственно, 2,0; 5,0; 10; 15; 20; 30 мкг/дм³. Из каждой колбы цилиндром вместимостью 100 см³ отбирают 80 см³ раствора, переносят его в конические или плоскодонные колбы вместимостью 250 см³ и далее выполняют определение хрома с экстракционным концентри-

рованием согласно 21.1.6.10.2. Одновременно выполняют холостой опыт, используя 80 см³ бидистиллированной воды.

21.1.6.9.3.3. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности градуировочных образцов. Градуировочные зависимости оптической плотности от массовой концентрации хрома в градуировочных образцах рассчитывают методом наименьших квадратов. Градуировочные зависимости устанавливают при использовании новой партии 1,5-дифенилкарбазида, либо при замене измерительного прибора, но не реже одного раза в год.

21.1.6.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

21.1.6.9.4.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового раствора 1,5-дифенилкарбазида или трихлоруксусной кислоты. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочных зависимостей по 21.1.6.9.3. (не менее 3 образцов для каждой градуировочной зависимости). Допускается проводить контроль стабильности одной градуировочной зависимости, если другая зависимость не используется для расчета результатов анализа проб воды за контролируемый период.

21.1.6.9.4.2. См. 2.5.3, часть 1.

21.1.6.9.5. Подготовка посуды для определения хрома общего

Посуду, используемую для хранения проб и выполнения измерений массовой концентрации хрома общего, периодически (после выполнения анализа 4-5 серий проб) обрабатывают 1 %-ным раствором соляной кислоты, после чего посуду тщательно промывают и споласкивают дистиллированной и бидистиллированной водой.

Посуду, использованную для хранения и анализа сильно загрязненных проб, следует выдерживать несколько минут с концентрированной серной кислотой, затем тщательно промывать водой.

Использовать посуду для других определений не рекомендуется.

21.1.6.10. Выполнение измерений

21.1.6.10.1. Выполнение измерений массовой концентрации хрома общего в водном растворе

21.1.6.10.1.1. Цилиндром вместимостью 100 см³ отмеряют 80 см³ отфильтрованной анализируемой воды, помещают ее в коническую

колбу вместимостью 250 см³, добавляют 2 см³ раствора серной кислоты и 2 капли раствора перманганата калия (до темно-красной окраски), затем избыток – 3 капли. Кипятят раствор в течение 2 мин, затем добавляют 6 капель раствора азидата натрия, если окраска не исчезает, добавляют еще несколько капель азидата натрия. Когда раствор полностью остынет, его переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 2 см³ раствора фторида натрия, 5 см³ раствора трихлоруксусной кислоты и 5 см³ раствора дифенилкарбазида. Доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Если через 15 мин развивается красно-фиолетовая окраска, то проводят измерение оптической плотности водного раствора на фотометре (спектрофотометре) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см при 540 нм относительно дистиллированной воды. Одновременно с пробами выполняют холостой опыт, используя 80 см³ дистиллированной воды. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб.

21.1.6.10.1.2. При превышении оптической плотности, соответствующей последней точке градуировочной зависимости, необходимо повторить измерение после разбавления пробы. Для разбавления отбирают аликвоту от 5 см³ до 50 см³ исходной пробы воды пипеткой с одной отметкой, помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. 80 см³ полученного раствора переносят в колбу вместимостью 250 см³ и выполняют измерения согласно 21.1.6.10.1.1. Аликвоту для разбавления пробы следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация хрома общего в пробе после разбавления находилась в пределах от 100 до 150 мкг/дм³.

21.1.6.10.2. Выполнение измерений массовой концентрации хрома общего с экстракционным концентрированием

21.1.6.10.2.1. Если после добавления реактивов к пробе (см. 21.1.6.10.1.1) не развивается заметное визуально красно-фиолетовое окрашивание, измерение следует проводить с экстракционным концентрированием. Для этого полученный раствор полностью переносят в делительную воронку вместимостью 250 см³, добавляют 12 см³ изоамилового спирта и экстрагируют пробу в течение 1 мин. После расслоения фаз экстракт фильтруют в пробирку с притертой пробкой через воронку с фильтром «красная лента», в который помещен прокаленный сульфат натрия (1,0-1,2 г). Сульфат натрия можно отмерять градуированной пробиркой (объем сульфата 0,5-0,6 см³) или другим

подходящим мерником. Фильтр с солью предварительно смачивают изоамиловым спиртом. Фильтрование нужно проводить как можно быстрее, рекомендуемое время составляет не более 15 мин. После фильтрования фильтр с сульфатом натрия промывают 1 см³ изоамилового спирта. Доводят объем экстракта до 10 см³, закрывают пробкой и перемешивают, переворачивая пробирку вверх-вниз (не взбалтывать!). Если процедура фильтрования протекает очень медленно, допускается перенести экстракт сразу в пробирку, довести до метки изоамиловым спиртом, перемешать и добавить в пробирку сульфат натрия для осушения экстракта.

21.1.6.10.2.2. Окраска экстракта неустойчива, поэтому измерение оптической плотности нужно проводить строго по времени, отсчитывая 15-20 мин с момента экстракции. До измерения экстракт следует держать в темном месте.

21.1.6.10.2.3. Измеряют оптическую плотность экстракта на фотометре или спектрофотометре с непрерывной разверткой спектра при 550 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами, при 540 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см относительно дистиллированной воды.

21.1.6.10.3. Устранение мешающих влияний

Выполнению измерений массовой концентрации хрома общего экстракционно-фотометрическим методом мешает железо в концентрациях, превышающих 1 мг/дм³. При выполнении прямых фотометрических измерений в водном растворе мешающее влияние железа начинается при концентрации свыше 2 мг/дм³. В присутствии железа результат измерений оказывается завышенным. Учет мешающего влияния железа при концентрации последнего в диапазоне от 1 до 10 мг/дм³ производится в соответствии с формулами (21.22)-(21.24). При концентрации железа более 10 мг/дм³ выполнять измерения массовой концентрации хрома общего по настоящей методике не следует.

21.1.6.11. Вычисление и оформление результатов измерений

21.1.6.11.1. По соответствующей градуировочной зависимости находят массовую концентрацию хрома общего в анализируемой пробе воды X_1 , мкг/дм³, отвечающую полученному значению оптической плотности.

Массовую концентрацию хрома общего X_2 , мкг/дм³, при выполнении измерений в разбавленной пробе воды рассчитывают по формуле

$$X_2 = \frac{X_1 \cdot 100}{V}, \quad (21.20)$$

где V – объем аликвоты пробы воды, взятый для разбавления, см³.

21.1.6.11.2. Если концентрация железа в пробе воды превышает 1 мг/дм³ при экстракционно-фотометрическом определении или 2 мг/дм³ при фотометрическом (но не более 10 мг/дм³), то расчет массовой концентрации хрома общего X_3 , мкг/дм³, производят по формуле

$$X_3 = X_1 - X_1 \cdot b, \quad (21.21)$$

где b – поправочный коэффициент, учитывающий мешающее влияние железа.

Коэффициент b рассчитывают:

– при выполнении измерений в водном растворе по формуле

$$b = 0,032 \cdot C_{\text{ж}}, \quad (21.22)$$

– при выполнении измерений с экстракционным концентрированием при концентрации железа свыше 1 до 2 мг/дм³ включительно по формуле

$$b = 0,3 \cdot C_{\text{ж}} - 0,2, \quad (21.23)$$

– при концентрации железа свыше 2 мг/дм³ по формуле

$$b = 0,045 \cdot C_{\text{ж}} + 0,3, \quad (21.24)$$

где $C_{\text{ж}}$ – массовая концентрация железа в анализируемой пробе воды, мг/дм³.

21.1.6.11.3. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{)}, \quad (21.25)$$

где X – массовая концентрация хрома общего в анализируемой пробе воды ($X = X_1, X_2, X_3$);

$\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности результата измерения для данной массовой концентрации хрома общего (таблица 21.10), мкг/дм³.

21.1.6.11.4. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

21.1.6.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

21.1.6.12.1. Общие положения

21.1.6.12.1.1. Контроль качества результатов измерений при реа-

лизации методики в лаборатории предусматривает:

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

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности).

21.1.6.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

21.1.6.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

21.1.6.12.2.1. Для введения добавок используют ГСО или аттестованный раствор дихромата калия (см. приложение В.18).

21.1.6.12.2.2. См. 2.5.2.5, часть 1.

21.1.6.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

21.2. Дополнение к главе 8

21.2.1. РД 52.24.367. Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом

21.2.1.1. Область применения

21.2.1.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации нитратов в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,03 до 70,0 мг/дм³ в пересчете на азот (далее – нитратного азота) потенциометрическим методом с ионселективным электродом.

21.2.1.1.2. Допускается выполнение измерений в пробах воды с массовой концентрацией нитратного азота, превышающей 70,0 мг/дм³, после разбавления дистиллированной водой таким обра-

зом, чтобы массовая концентрация нитратного азота в разбавленной пробе находилась в пределах указанного в 21.2.1.1.1 диапазона концентраций.

21.2.1.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

21.2.1.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

21.2.1.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 21.11, 21.12.

Таблица 21.11

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$ при отсутствии мешающего влияния хлоридов

Диапазон измерений массовой концентрации нитратного азота X , мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_R , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,03 до 1,40 включ.	$0,001 + 0,0063 \cdot X$	$0,001 + 0,052 \cdot X$	$0,002 + 0,061 \cdot X$	$0,004 + 0,14 \cdot X$
Св. 1,40 до 70,0 включ.	$0,0083 \cdot X$	$0,060 \cdot X$	$0,027 \cdot X$	$0,12 \cdot X$

Таблица 21.12

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$ при учете мешающего влияния хлоридов введением поправок

Диапазон измерений массовой концентрации нитратного азота X , мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_R , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,03 до 0,60 включ.	$0,003 + 0,012 \cdot X$	$0,006 + 0,11 \cdot X$	$0,004 + 0,036 \cdot X$	$0,018 + 0,21 \cdot X$
Св. 0,60 до 70,0 включ.	$0,01 + 0,012 \cdot X$	$0,03 + 0,074 \cdot X$	$0,01 + 0,036 \cdot X$	$0,06 + 0,15 \cdot X$

Предел обнаружения нитратного азота потенциометрическим методом с ионселективным электродом Элис-121 NO_3 при концентрации хлоридов менее 100 мг/дм^3 равен $0,02 \text{ мг/дм}^3$.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией нитратного азота свыше $70,0 \text{ мг/дм}^3$ после соответствующего разбавления границы погрешности измерения массовой концентрации нитратного азота в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (21.26)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации нитратного азота в разбавленной пробе, рассчитанный по зависимостям, приведенным в таблицах 21.11 и 21.12;

η – степень разбавления.

21.2.1.2.2. См. 15.3.2.2.

21.2.1.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

21.2.1.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

21.2.1.3.1.1. Иономер любого типа (например, И-500 по ТУ 4215-002-18294344-02; «Экотест-2000» по ТУ 4215-005-41541647-99 и др.).

21.2.1.3.1.2. Электрод измерительный ЭЛИС-121 NO_3 по ТУ 4215-015-35918409-2007.

21.2.1.3.1.3. Электрод вспомогательный хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ.1 по ТУ 25.05.2181-77 с минимальной скоростью истечения раствора хлорида калия через ключ (не более $0,5 \text{ см}^3$ в сутки) или другого типа с аналогичными характеристиками с двойным электролитическим ключом или внешним электролитическим мостиком.

21.2.1.3.1.4. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

21.2.1.3.1.5. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

21.2.1.3.1.6. Термометры по ГОСТ 29224-91: с диапазоном измерения температур от 0°C до 50°C с ценой деления не более $0,5^\circ\text{C}$; от 0°C до 100°C с ценой деления не более 1°C .

21.2.1.3.1.7. Государственный стандартный образец состава водных растворов нитрат-ионов ГСО 7258-96 (далее – ГСО).

21.2.1.3.1.8. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см^3 – 8 шт.; 250 см^3 – 2 шт.

21.2.1.3.1.9. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 1 шт.

21.2.1.3.1.10. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 20 см³ – 1 шт.

21.2.1.3.1.11. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 1 шт.

21.2.1.3.1.12. Мензурка по ГОСТ 1770-74 вместимостью 1000 см³.

21.2.1.3.1.13. Пробирка градуированная исполнения 1 (коническая) по ГОСТ 1770-74.

21.2.1.3.1.14. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 20 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

21.2.1.3.1.15. Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм – 5 шт.

21.2.1.3.1.16. Колбы конические Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 100 см³ – 5 шт.

21.2.1.3.1.17. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10 и СН-85/15 по ГОСТ 25336-82.

21.2.1.3.1.18. Палочка стеклянная по ГОСТ 27460-87.

21.2.1.3.1.19. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

21.2.1.3.1.20. Магнитная мешалка ПЭ-6100 по ТУ 4321-009-23050963-98.

21.2.1.3.1.21. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

21.2.1.3.1.22. Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 дм³.

21.2.1.3.1.23. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 дм³.

21.2.1.3.1.24. Флакон полиэтиленовый с широким горлом (диаметр не менее 50 мм).

21.2.1.3.1.25. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

21.2.1.3.1.26. Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

21.2.1.3.1.27. Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений (кроме измерительного электрода), посуды и оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 21.2.1.3.1.

21.2.1.3.2. Реактивы и материалы

21.2.1.3.2.1. Калий азотнокислый (нитрат калия) по ГОСТ 4217-77, х.ч.

21.2.1.3.2.2. Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч.

21.2.1.3.2.3. Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552-80, х.ч.

21.2.1.3.2.4. Калий фосфорнокислый, однозамещенный (дигидрофосфат калия) по ГОСТ 4198-75, х.ч.

21.2.1.3.2.5. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

21.2.1.3.2.6. Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а.

21.2.1.3.2.7. Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а.

21.2.1.3.2.8. Барий хлорид, 2-водный (хлорид бария) по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.

21.2.1.3.2.9. Кальций хлористый обезвоженный (гранулы) по ТУ 6-09-4711-81, ч.

21.2.1.3.2.10. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

21.2.1.3.2.11. Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

21.2.1.3.2.12. Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

21.2.1.3.2.13. Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 21.2.1.3.2.

21.2.1.4. Метод измерений

Выполнение измерений основано на изменении потенциала ион-селективного электрода в зависимости от активности нитрат-ионов в растворе. Измерения проводят в присутствии буферного раствора – индифферентного электролита, поддерживающего в анализируемом растворе определенное значение рН и ионной силы, что позволяет градуировать прибор в единицах концентрации, а не активности нитрат-ионов. Концентрацию нитрат-ионов (нитратного азота) в пробе находят, исходя из градуировочной зависимости величины электродного потенциала от значения отрицательного логарифма активности (концентрации) нитрат-ионов (pNO_3).

21.2.1.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

21.2.1.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации нитратного азота в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

21.2.1.5.2. См. 16.3.5.2.

21.2.1.5.3. См. 15.3.5.3.

21.2.1.5.4. См. 18.2.5.4.

21.2.1.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее 2-х лет и освоившие методику.

21.2.1.7. Условия выполнения измерений

См. 15.4.7.1.

21.2.1.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения нитратов производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Нитраты относятся к биохимически нестойким компонентам, поэтому анализ следует проводить в день отбора пробы. При охлаждении до 3-5 °С допускается хранение проб в течение 3 сут. Более длительное хранение проб возможно при замораживании проб.

При определении нитратов непосредственно на водном объекте пробу фильтруют только при наличии в воде значительных количеств взвешенных веществ через бумажный фильтр «белая лента», промытый дистиллированной водой. В том случае, когда пробу предполагается хранить, её фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный двукратным кипячением в дистиллированной воде. Чистые фильтры хранят в плотно закрытом бьюксе или полиэтиленовом флаконе с широким горлом в дистиллированной воде. При фильтровании

через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить. Пробы помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой. Объем отбираемой пробы не менее 100 см^3 (не менее 200 см^3 , если вода окрашена или загрязнена органическими веществами).

21.2.1.9. Подготовка к выполнению измерений

21.2.1.9.1. Приготовление растворов и реактивов

21.2.1.9.1.1. Фосфатный буферный раствор (рН 2,5-2,6)

В стакане вместимостью 1000 см^3 растворяют 176 г дигидрофосфата калия в 750 см^3 дистиллированной воды при температуре от $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. После растворения и охлаждения раствор переносят в мензурку вместимостью 1000 см^3 . Цилиндром вместимостью 25 см^3 добавляют в мензурку 20 см^3 ортофосфорной кислоты. Ополаскивают цилиндр небольшим количеством дистиллированной воды и переносят её в ту же мензурку. Палочкой перемешивают содержимое мензурки, доводят объем до 1000 см^3 дистиллированной водой и вновь перемешивают.

21.2.1.9.1.2. Насыщенный раствор хлорида калия

В стакан вместимостью 250 см^3 добавляют 140 см^3 дистиллированной воды и растворяют в ней 60 г хлорида калия при температуре от $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. После охлаждения используют раствор над осадком для заполнения вспомогательного электрода.

21.2.1.9.1.3. Суспензия гидроксида алюминия

Приготовление суспензии гидроксида алюминия приведено в приложении Ж.1 (часть 1).

21.2.1.9.2. Приготовление градуировочных растворов

21.2.1.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из аттестованных растворов с молярной концентрацией нитрат-ионов $1,00\cdot 10^{-1}$; $1,00\cdot 10^{-2}$; $8,00\cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложении В.19.

21.2.1.9.2.2. Для приготовления градуировочного раствора № 1 с молярной концентрацией нитрат-ионов $5,00\cdot 10^{-3}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой $5,00\text{ см}^3$ аттестованного раствора с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $1,00\cdot 10^{-1}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину $p\text{NO}_3$ равную 2,30.

21.2.1.9.2.3. Для приготовления градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией нитрат-ионов $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ аттестованного раствора с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNO₃ равную 3,00.

21.2.1.9.2.4. Для приготовления градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией нитрат-ионов $4,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 5,00 см³ аттестованного раствора с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $8,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNO₃ равную 3,40.

21.2.1.9.2.5. Для приготовления градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией нитрат-ионов $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ градуировочного раствора № 2 с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNO₃ равную 4,00.

21.2.1.9.2.6. Для приготовления градуировочного раствора № 5 с молярной концентрацией нитрат-ионов $4,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ градуировочного раствора № 3 с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $4,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNO₃ равную 4,40.

21.2.1.9.2.7. Для приготовления градуировочного раствора № 6 с молярной концентрацией нитрат-ионов $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNO₃ равную 5,00.

21.2.1.9.2.8. Для приготовления градуировочного раствора № 7 с молярной концентрацией нитрат-ионов $5,00 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ отбирают пипеткой с одной отметкой 5,00 см³ градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100

см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNO₃ равную 5,30.

21.2.1.9.2.9. Для приготовления градуировочного раствора № 8 с молярной концентрацией нитрат-ионов $2,00 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ градуированной пипеткой вместимостью 2 см³ отбирают 2,00 см³ градуировочного раствора № 4 с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученному раствору приписывают величину рNO₃ равную 5,70.

21.2.1.9.3. Подготовка иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе

21.2.1.9.3.1. Подготовку иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе осуществляют в соответствии с руководством по их эксплуатации или паспортом.

21.2.1.9.3.2. Для предотвращения попадания насыщенного раствора хлорида калия из вспомогательного электрода в градуировочные растворы и пробы на электрод надевается электролитический ключ, заполненный фосфатным буферным раствором, который ежедневно обновляется перед началом работы, либо устанавливается вспомогательный стакан вместимостью 50 см³ с электролитическим мостиком (Π-образная трубка диаметром 5-6 мм).

Стакан и мостик также заполняются фосфатным буферным раствором. Для предотвращения выливания раствора концы мостика после заполнения закрывают плотно скрученными из фильтровальной бумаги пробками. Следует следить, чтобы в мостике не было воздушных пузырей. Вспомогательный электрод и один конец мостика опускают во вспомогательный стакан, второй конец мостика (на нем делают отметку) – в стакан с анализируемой пробой. Перед тем как поместить в стакан с пробой соответствующий отросток мостика или электролитический ключ следует тщательно ополоснуть дистиллированной водой и промокнуть фильтровальной бумагой. Выполнение измерений в пробах с низкой концентрацией нитрат-ионов рекомендуется проводить с использованием мостика.

21.2.1.9.3.3. В перерывах между измерениями вспомогательный электрод хранят в насыщенном растворе хлорида калия, измерительный – в растворе с молярной концентрацией нитрат-ионов (нитратного азота) $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Раствор хлорида калия и емкость для хра-

нения вспомогательного электрода следует держать на достаточном удалении от рабочего места (лучше на другом столе).

21.2.1.9.4. Установление градуировочной зависимости

21.2.1.9.4.1. В чистые сухие стаканы вместимостью 50 см³ с помощью цилиндра вместимостью 50 см³ помещают по 30 см³ каждого из градуировочных растворов № 1-8 и приливают к ним пипеткой по 2 см³ фосфатного буферного раствора. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор перемешивающий элемент, измерительный электрод и вспомогательный электрод с двойным ключом или мостик. Включают мешалку и проводят измерение потенциала измерительного электрода в градуировочных растворах от меньшей концентрации нитрат-ионов ($2,00 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³) к большей ($5,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³). Глубина погружения электродов и скорость перемешивания должны быть одинаковыми при всех измерениях. Показания иономера записывают после установления постоянного значения потенциала. Время его установления зависит от концентрации нитрат-ионов в градуировочных растворах и составляет, как правило, от одной до трех минут. Одновременно измеряют и записывают температуру градуировочных растворов. Разница в температуре для разных градуировочных растворов не должна составлять более 1 °С.

Для каждого градуировочного раствора проводят по два параллельных измерения потенциала. Градуировочную зависимость устанавливают в координатах: значения рNO₃ градуировочных растворов – соответствующие им значения потенциала в милливольтках.

Градуировочную зависимость устанавливают каждый раз при выполнении измерений массовой концентрации нитрат-ионов (нитратного азота) в пробах воды.

21.2.1.9.4.2. По мере старения электрода может происходить некоторое нарушение линейности градуировочной зависимости в области низких концентраций. В таком случае рекомендуется проводить расчет градуировочной характеристики для двух диапазонов: от рNO₃ = 2,30 до рNO₃ = 4,40 и от рNO₃ = 4,40 до рNO₃ = 5,70.

21.2.1.9.4.3. Если руководством по эксплуатации иономера предусмотрен иной способ установления градуировочной зависимости (градуировки), то допускается устанавливать её в соответствии с руководством к данному иономеру. В том случае, когда градуировочную зависимость для конкретного прибора устанавливают по меньшему числу градуировочных образцов, чем предусмотрено в 21.2.1.9.4.1, после ее установления следует выполнить контроль ста-

бильности градуировочной характеристики в соответствии с 21.2.1.9.5.

21.2.1.9.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

21.2.1.9.5.1. Средствами контроля являются растворы № 1-8 по 21.2.1.9.2 (не менее трёх), используемые для установления градуировочной зависимости. Градуировочные растворы для контроля стабильности следует выбирать так, чтобы концентрация нитратного азота в них находилась в том же диапазоне, что и концентрация нитратного азота в пробах воды, анализируемых в конкретной лаборатории.

21.2.1.9.5.2. См. 2.5.3, часть 1.

21.2.1.10. Выполнение измерений

21.2.1.10.1. Выполнение измерений при отсутствии мешающих влияний

В два чистых сухих стакана вместимостью 50 см³ вносят по 30 см³ анализируемой пробы воды и приливают пипеткой по 2 см³ фосфатного буферного раствора. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в анализируемую пробу перемешивающий элемент, измерительный электрод и вспомогательный электрод с двойным ключом или мостик. Включают мешалку и, после установления постоянного значения потенциала, записывают результат. По окончании измерения электроды отмывают дистиллированной водой; отмывка электродов происходит достаточно быстро при её трехкратной замене. Остатки воды с поверхности электрода удаляют фильтровальной бумагой. Проводят два параллельных измерения потенциала в анализируемой пробе воды.

Температура анализируемой пробы должна быть близка к температуре градуировочных растворов при установлении градуировочной зависимости, допустимая разность составляет не более 2 °С.

21.2.1.10.2. Мешающие влияния и их устранение

21.2.1.10.2.1. Выполнению измерений массовой концентрации нитрат-ионов (нитратного азота) с ионселективным электродом могут мешать органические вещества, сорбирующиеся на поверхности мембраны электрода и изменяющие величину его потенциала таким образом, что результат измерения оказывается существенно завышенным.

В природных незагрязненных водах такими веществами обычно являются гуминовые и фульвокислоты, окрашивающие воду в желтый (коричневый) цвет. В загрязненных природных и сточных водах могут присутствовать неокрашенные поверхностно-активные вещества. Для устранения влияния органических веществ пробу обрабатывают суспензией гидроксида алюминия. Для этого к 200 см³ пробы приливают градуированной пробиркой 6 см³ суспензии, перемешивают до обесцвечивания пробы воды и дают отстояться. Фильтруют пробу через бумажный фильтр «белая лента», промытый дистиллированной водой, отбрасывая первую порцию фильтрата. Далее выполняют измерения массовой концентрации нитратного азота в фильтрате согласно 21.2.1.10.1.

При выполнении измерений в окрашенных природных или сточных водах такая обработка является необходимой. При анализе неокрашенных природных вод необходимость обработки следует проверить для каждого типа вод, анализируемых лабораторией.

21.2.1.10.2.2. Наиболее существенное мешающее влияние на результаты определения нитратов потенциометрическим методом с ионселективными электродами (любой марки) оказывают хлориды. Степень мешающего влияния зависит как от концентрации хлоридов, так и концентрации нитратного азота. При низкой концентрации нитратного азота мешающее влияние хлоридов проявляется уже при концентрации их 5-10 мг/дм³ и выше. Чем выше концентрация нитратного азота в пробах, тем меньше влияние хлоридов. Для проведения корректных измерений и расчетов массовой концентрации нитратного азота необходимо знать концентрацию хлоридов. Оценить мешающее влияние хлоридов при определении нитратного азота в конкретных пробах можно по следующим зависимостям:

$$C_N = 0,013 \cdot C_{Cl^-} \quad (21.27)$$

(при $C_{Cl^-} \leq 160$ мг/дм³) или

$$C_N = -2,3 + 0,027 \cdot C_{Cl^-} \quad (21.28)$$

(при $C_{Cl^-} > 160$ мг/дм³),

где C_N – массовая концентрация нитратного азота, мг/дм³;

C_{Cl^-} – массовая концентрация хлоридов, мг/дм³.

Если массовая концентрация нитратного азота в пробе воды, найденная в результате измерений, равна или превышает рассчитанную по уравнениям (21.27) или (21.28), мешающим влиянием хлоридов можно пренебречь и результат измерения принимают за концентрацию нитратного азота в анализируемой пробе воды. В противном случае мешающее влияние хлоридов следует учитывать. При концен-

трации хлоридов выше 2000 мг/дм³ определение нитратного азота с ионселективным электродом проводить не следует. Если концентрация нитратного азота достаточно велика, можно проводить измерения в пробе, разбавленной таким образом, чтобы концентрация хлоридов стала меньше 2000 мг/дм³.

Мешающее влияние хлоридов при определенном соотношении массовых концентраций нитратного азота и хлоридов можно учесть введением эмпирических поправок, приведенных в таблице 21.13. Поправки для промежуточных значений концентрации хлоридов находят методом линейной интерполяции.

Таблица 21.13

Поправки к результату измерения массовой концентрации нитратного азота для устранения мешающего влияния хлоридов

Массовая концентрация хлоридов, мг/дм ³	Поправка q ₁ , мг/дм ³	Массовая концентрация хлоридов, мг/дм ³	Поправка q ₁ , мг/дм ³	Массовая концентрация хлоридов, мг/дм ³	Поправка q ₁ , мг/дм ³
5	0,011	160	0,24	550	0,85
10	0,018	170	0,26	600	0,92
15	0,026	180	0,28	650	0,99
20	0,033	190	0,30	700	1,06
25	0,041	200	0,32	750	1,13
30	0,049	220	0,36	800	1,20
35	0,056	240	0,40	850	1,27
40	0,064	260	0,43	900	1,34
45	0,071	280	0,46	950	1,41
50	0,079	300	0,50	1000	1,48
60	0,094	320	0,53	1100	1,62
70	0,11	340	0,56	1200	1,76
80	0,12	360	0,59	1300	1,90
90	0,14	380	0,62	1400	2,04
100	0,15	400	0,65	1500	2,18
110	0,17	420	0,68	1600	2,32
120	0,18	440	0,70	1700	2,46
130	0,20	460	0,73	1800	2,60
140	0,21	480	0,76	1900	2,74
150	0,23	500	0,79	2000	2,88

ВНИМАНИЕ! УКАЗАННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ И ПОПРАВКИ СПРАВЕДЛИВЫ ТОЛЬКО ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛИС-121 NO₃

Поправка вычитается из результата потенциометрического измерения нитратного азота в присутствии хлоридов. Поправку допуска-

ется вводить в том случае, если концентрация хлоридов превышает концентрацию нитратного азота не более, чем в 4000 раз. При более высоком значении отношения концентраций результат измерения с учетом мешающего влияния хлоридов путем введения поправки становится недостоверным. Если после вычитания поправки получают концентрацию нитратного азота C_N ниже допустимой для данной концентрации хлоридов C_{Cl^-} , результат следует записать как «менее C_N , мг/дм³».

21.2.1.10.2.3. Мешающее влияние сульфатов существенно меньше, чем влияние хлоридов, однако при концентрации сульфатов более 200 мг/дм³ и концентрации нитратного азота менее 0,30 мг/дм³ влияние сульфатов также следует учитывать путем введения поправок (согласно таблице 21.14). Поправка, учитывающая мешающее влияние сульфатов, вводится после введения поправки, учитывающей мешающее влияние хлоридов. Поправку следует вводить в том случае, если измеренная (при отсутствии мешающего влияния хлоридов) или рассчитанная с учетом влияния хлоридов концентрация нитратного азота ниже:

- а) 0,10 мг/дм³ при концентрации сульфатов 200 мг/дм³ и выше;
- б) 0,15 мг/дм³ при концентрации сульфатов 500 мг/дм³ и выше;
- в) 0,20 мг/дм³ при концентрации сульфатов 1000 мг/дм³ и выше;
- г) 0,25 мг/дм³ при концентрации сульфатов 2000 мг/дм³ и выше;
- д) 0,30 мг/дм³ при концентрации сульфатов от 3000 до 5000 мг/дм³.

Таблица 21.14

Поправки к результату измерения массовой концентрации нитратного азота для устранения мешающего влияния сульфатов

Массовая концентрация сульфатов, мг/дм ³	Поправка q_2 , мг/дм ³	Массовая концентрация сульфатов, мг/дм ³	Поправка q_2 , мг/дм ³	Массовая концентрация сульфатов, мг/дм ³	Поправка q_2 , мг/дм ³
200	0,006	2000	0,032	4000	0,060
500	0,011	2500	0,039	4500	0,067
1000	0,018	3000	0,046	5000	0,074
1500	0,025	3500	0,053	-	-

21.2.1.11. Вычисление результатов измерений

21.2.1.11.1. Значение pNO_3 анализируемых проб воды находят по градуировочной зависимости. Молярную концентрацию нитрат-ионов рассчитывают по следующим соотношениям

$$pNO_3 = -\lg [NO_3^-], [NO_3^-] = 10^{-pNO_3}, \quad (21.29)$$

где $[NO_3^-]$ – молярная концентрация нитрат-ионов, моль/дм³.

Массовую концентрацию нитратного азота X , мг/дм³, или нитрат-ионов X_{NO_3} , мг/дм³, рассчитывают по следующим соотношениям

$$X = 10^{-pNO_3} \cdot 14 \cdot 10^3, \quad (21.30)$$

$$X_{NO_3} = 10^{-pNO_3} \cdot 62 \cdot 10^3. \quad (21.31)$$

При отсутствии мешающего влияния хлоридов и/или сульфатов за результат измерения принимают полученное значение X или X_{NO_3} . Если хлориды или сульфаты присутствуют в концентрациях, мешающих определению нитратов, результат измерения X_{Π} рассчитывают по формулам

$$X_{\Pi} = X - q_1 - q_2 \quad (21.32)$$

или

$$X_{\Pi NO_3} = X_{NO_3} - 4,43q_1 - 4,43q_2 \quad (21.33)$$

21.2.1.11.2. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, \quad (21.34)$$

$$\bar{X}_{NO_3} \pm \Delta', \text{ мг/дм}^3 \quad (21.35)$$

или

$$\bar{X}_{\Pi} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, \quad (21.36)$$

$$\bar{X}_{\Pi NO_3} \pm \Delta', \text{ мг/дм}^3, \quad (21.37)$$

где Δ – характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации нитратного азота при доверительной вероятности $P = 0,95$ (см. таблицы 21.11 и 21.12);

$$\Delta' = 4,43 \cdot \Delta.$$

21.2.1.11.3. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

21.2.1.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

21.2.1.12.1. Общие положения

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

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

21.2.1.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

21.2.1.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

См. 2.5.2.1, часть 1.

21.2.1.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

21.2.1.12.3.1. Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация нитратного азота в рабочей пробе составляет $0,2 \text{ мг/дм}^3$ и более. В противном случае оперативный контроль проводят методом добавок согласно 21.2.1.12.4. Для введения добавок используют ГСО, либо аттестованный раствор нитратов (приложение В.19). При введении поправок к концентрации нитратного азота в разбавленной пробе следует находить поправку, соответствующую концентрации хлоридов или сульфатов также в разбавленной пробе.

21.2.1.12.3.2. См. 2.5.2.4, часть 1.

21.2.1.12.4. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5, часть 1.

21.2.1.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

21.2.2. РД 52.24.528. Массовая концентрация нитратов в водах. Методика измерений фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом после восстановления сульфатом гидразина

21.2.2.1. Область применения

21.2.2.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации нитратов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом в диапазоне от 0,005 до 0,500 мг/дм³ в пересчете на азот (далее – нитратного азота).

21.2.2.1.2. Допускается выполнение измерений в пробах воды с массовой концентрацией нитратного азота, превышающей 0,500 мг/дм³, при разбавлении пробы водой, не содержащей нитратов, таким образом, чтобы массовая концентрация нитратного азота в разбавленной пробе находилась в диапазоне от 0,050 до 0,250 мг/дм³.

21.2.2.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

21.2.2.2. Требования к показателям точности измерений

21.2.2.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 21.15.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией нитратного азота свыше 0,500 мг/дм³ после соответствующего разбавления границы погрешности измерения массовой концентрации нитратного азота в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (21.38)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации нитратного азота в разбавленной пробе, рассчитанный по зависимости, приведенной в таблице 21.15;

η – степень разбавления.

Предел обнаружения нитратного азота фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом после

восстановления гидразином равен 0,003 мг/дм³.

21.2.2.2.2. См. 15.3.2.2.

Таблица 21.15

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации нитратного азота X , мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мг/дм ³
От 0,005 до 0,025 включ.	$0,001 + 0,007 \cdot X$	0,002	$0,001 + 0,066 \cdot X$	0,004
Св. 0,025 до 0,500 включ.	$0,001 + 0,007 \cdot X$	$0,042 \cdot X$	$0,001 + 0,066 \cdot X$	$0,13 \cdot X$

21.2.2.3. Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

21.2.2.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

21.2.2.3.1.1. Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-2, КФК-3, КФК-3-01, СФ-46, СФ-56 и др.)

21.2.2.3.1.2. Весы высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более 0,0002 г.

21.2.2.3.1.3. Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 500 г, дискретность отсчета 0,001 г, максимальная нагрузка не более 1500 г, дискретность отсчета 0,01 г.

21.2.2.3.1.4. Термометры по ГОСТ 29224-91 любого типа с диапазоном измерения от 0 °С до 50 °С и ценой деления 0,5 °С – 2 шт.

21.2.2.3.1.5. Государственный стандартный образец состава водных растворов нитрат-ионов ГСО 7258-96 (далее – ГСО нитратного азота).

21.2.2.3.1.6. Государственный стандартный образец состава водных растворов нитрит-ионов ГСО 7479-98 (далее – ГСО нитритного азота).

21.2.2.3.1.7. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 10 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 17 шт.; 200 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

21.2.2.3.1.8. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 8 шт.; 2 см³ – 4 шт.; 5 см³ – 5 шт.; 10 см³ – 1 шт.

21.2.2.3.1.9. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 3 шт.; 20 см³ – 5 шт.; 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 1 шт.

21.2.2.3.1.10. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 3 шт.; 250 см³ – 3 шт.; 500 см³ – 1 шт.

21.2.2.3.1.11. Пробирки градуированные исполнения 1 (конические) по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 см³ – 4 шт.

21.2.2.3.1.12. Колбы конические Кн исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 24 шт.; 250 см³ – 8 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

21.2.2.3.1.13. Колбы конические Кн исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 с притертой стеклянной или полиэтиленовой пробкой вместимостью 250 см³ – 6 шт.

21.2.2.3.1.14. Стаканы В-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 3 шт.; 100 см³ – 12 шт.; 150 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 3 шт.

21.2.2.3.1.15. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

21.2.2.3.1.16. Воронка фильтрующая ВФ исполнения 1 с пористой пластиной диаметром 60-90мм (класс фильтра ПОР 160 или ПОР 250) по ГОСТ 25336-82 или воронка Бюхнера № 2 или № 3 по ГОСТ 9147-80.

21.2.2.3.1.17. Колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000-2000 см³.

21.2.2.3.1.18. Капельница исполнения 2 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см³.

21.2.2.3.1.19. Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-86 диаметром: 36 мм – 2 шт.; 56 мм – 7 шт.

21.2.2.3.1.20. Чашка кристаллизационная цилиндрическая, тип ЧКЦ, исполнения 1, 2 (далее – кристаллизатор) по ГОСТ 25336-82 номинальной вместимостью 1000 см³.

21.2.2.3.1.21. Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

21.2.2.3.1.22. Пробирки полипропиленовые градуированные (импортные) – 2 шт.

21.2.2.3.1.23. Шпатель пластмассовый.

21.2.2.3.1.24. Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 5 мм.

21.2.2.3.1.25. Промывалка.

21.2.2.3.1.26. Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 дм³.

21.2.2.3.1.27. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов вместимостью 0,25; 0,5 дм³.

21.2.2.3.1.28. Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

21.2.2.3.1.29. Аппарат для встряхивания колб (шейкер) АБУ-6с по ТУ 64-1-2451-78 или аналогичный другой марки.

21.2.2.3.1.30. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

21.2.2.3.1.31. Холодильник бытовой.

21.2.2.3.1.32. Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

21.2.2.3.1.33. Баня водяная термостатирующая любого типа с рабочим диапазоном температур от 30 °С до 100 °С и точностью поддержания температуры не более ± 1 °С.

21.2.2.3.1.34. Массивные кольца для фиксации колб диаметром 45 мм – 10 шт.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 21.2.2.3.1.

21.2.2.3.2. Реактивы и материалы

21.2.2.3.2.1. Калий азотнокислый (нитрат калия) по ГОСТ 4217-77, х.ч. (при отсутствии ГСО нитратного азота).

21.2.2.3.2.2. Гидразин сернокислый (сульфат гидразина) по ГОСТ 5841-74, ч.д.а.

21.2.2.3.2.3. N-(1-Нафтил)этилендиамина дигидрохлорид [N-(1-нафтил)этилендиаммоний двухлористый] $C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$ по ТУ 6-09-15-420-80 или импортный, ч. или ч.д.а.

21.2.2.3.2.4. Сульфаниламид импортный, ч.д.а. или стрептоцид, фармпрепарат по Р 64.228.232.

21.2.2.3.2.5. Медь сернокислая, 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

21.2.2.3.2.6. Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

21.2.2.3.2.7. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

21.2.2.3.2.8. Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а.

21.2.2.3.2.9. Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а.

21.2.2.3.2.10. Барий хлорид 2-водный по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.

21.2.2.3.2.11. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а

21.2.2.3.2.12. Индигокармин, индикатор, импортный.

21.2.2.3.2.13. Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87.

21.2.2.3.2.14. Катионит сильнокислотный КУ-2 по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам.

21.2.2.3.2.15. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.

21.2.2.3.2.16. Кальций хлористый обезвоженный (гранулы) по ТУ 6-09-4711-81, ч.

21.2.2.3.2.17. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

21.2.2.3.2.18. Вода для лабораторного анализа 2-ой степени чистоты (вода бидистиллированная) по ГОСТ Р 52501-2005.

21.2.2.3.2.19. Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

21.2.2.3.2.20. Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-86.

21.2.2.3.2.21. Универсальная индикаторная бумага (рН 0-12) по ТУ 2642-054-23050963-2008.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 21.2.2.3.2.

21.2.2.4. Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации нитратов фотометрическим методом основано на восстановлении их сульфатом гидразина с последующим определением образующихся нитритов. Первичные ароматические амины, в частности сульфаниламид, в присутствии азотистой кислоты образуют диазосоединение, которое, вступая в реакцию азосочетания с N-(1-нафтил)этилендиамином, превращается в интенсивно окрашенный азокраситель. Максимум оптической плотности в спектре азокрасителя наблюдается при 543 нм.

Восстановление нитратов сульфатом гидразина происходит в присутствии катализатора (ионов меди) при нагревании на водяной бане. Оптимальная температура для протекания реакции $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$. Степень восстановления нитратов зависит от рН раствора и максимальна она при рН от 12,0 до 12,2. Избыток сульфата гидразина после окончания реакции восстановления нейтрализуют добавлением в реакционную смесь ацетона.

21.2.2.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

21.2.2.5.2. См. 15.5.5.2.

21.2.2.5.3. См. 15.3.5.3.

21.2.2.5.4. См. 17.2.5.4.

21.2.2.5.5. См. 15.3.5.6.

21.2.2.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

21.2.2.7. Требования к условиям измерений

См. 15.4.7.1.

21.2.2.8. Отбор и хранение проб

21.2.2.8.1. Отбор проб для определения нитратов производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробу фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный двукратным кипячением в дистиллированной воде. Чистые фильтры хранят в плотно закрытом боксе. При отсутствии мембранных фильтров допустимо использовать бумажные фильтры «синяя лента», промытые дистиллированной водой. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата следует отбросить. Пробы помещают в стеклянную или полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой. Объем отбираемой пробы не менее 250 см³.

21.2.2.8.2. Нитраты относятся к биохимически нестойким компонентам, поэтому анализ должен быть проведен в течение суток после отбора пробы. При охлаждении до температуры от 3 °С до 6 °С допускается хра-

нение проб в течение 3 сут. Более длительное хранение возможно при замораживании проб.

21.2.2.9. Подготовка к выполнению измерений

21.2.2.9.1. Приготовление растворов и реактивов

21.2.2.9.1.1. Раствор сульфата гидразина

Взвешивают $(0,481 \pm 0,001)$ г сульфата гидразина, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и растворяют в дистиллированной воде. Доводят раствор в колбе до метки и перемешивают. Хранят раствор в склянке темного стекла в течение 1 мес. при комнатной температуре.

21.2.2.9.1.2. Раствор сульфата меди

Взвешивают $(0,0392 \pm 0,0002)$ г сульфата меди, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и растворяют в дистиллированной воде. Доводят раствор в колбе до метки и перемешивают. Хранят раствор в течение 1 мес. при комнатной температуре.

21.2.2.9.1.3. Каталитическая смесь

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 пипетками приливают 5 см^3 раствора сульфата меди и 25 см^3 раствора сульфата гидразина, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор хранению не подлежит и готовится в день выполнения анализа.

21.2.2.9.1.4. Раствор N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида

Взвешивают 0,50 г N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида и растворяют его в 500 см^3 дистиллированной воды. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в склянке темного стекла в холодильнике.

21.2.2.9.1.5. Раствор сульфаниламида, 1 %-ный

Взвешивают 5,0 г сульфаниламида, переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см^3 , добавляют 300 см^3 дистиллированной воды и 50 см^3 концентрированной соляной кислоты. После растворения и охлаждения общий объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в склянке темного стекла в холодильнике.

21.2.2.9.1.6. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

Растворяют 20 г гидроксида натрия в 500 см^3 дистиллированной воды. При хранении в плотно закрытой полиэтиленовой посуде раствор устойчив.

21.2.2.9.1.7. Раствор гидроксида натрия, 3 моль/дм³

Растворяют 60 г гидроксида натрия в 500 см^3 дистиллированной воды. При хранении в полиэтиленовой посуде раствор устойчив.

21.2.2.9.1.8. Раствор индигокармина, 0,25 %-ный

Взвешивают 0,25 г индигокармина и растворяют его в 100 см³ водного раствора этилового спирта (50 см³ этилового спирта смешивают с 50 см³ дистиллированной воды).

21.2.2.9.1.9. Раствор нитритного азота, 0,200 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ с помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см³ отбирают 3,30 см³ ГСО нитритного азота с концентрацией нитрит-иона 1,00 мг/см³ (0,3045 мг/см³ нитритного азота). Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитритного азота в полученном растворе составляет 10,0 мг/дм³. Раствор хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 5 сут.

Для приготовления раствора с концентрацией нитритного азота 0,200 мг/дм³ градуированной пипеткой переносят 2,0 см³ раствора с концентрацией нитритного азота 10,0 мг/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

21.2.2.9.1.10. Подготовка катионита в Н⁺-форме

Подготовка и регенерация катионита приведены в приложении П.1 (часть 1).

21.2.2.9.1.11. Приготовление суспензии гидроксида алюминия

Приготовление суспензии гидроксида алюминия приведено в приложении Ж.1 (часть 1).

Суспензию хранят в колбе с плотно закрытой пробкой под небольшим слоем дистиллированной воды, предотвращающей её высыхание. Перед использованием суспензию перемешивают до получения однородной массы.

21.2.2.9.1.12. Раствор соляной кислоты, 4 моль/дм³

В 330 см³ дистиллированной воды растворяют 170 см³ концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке.

21.2.2.9.1.13. Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм³

В 460 см³ дистиллированной воды растворяют 42 см³ концентрированной соляной кислоты. Раствор устойчив при хранении в плотно закрытой склянке.

21.2.2.9.2. Приготовление градуировочных растворов

21.2.2.9.2.1. Градуировочные растворы готовят из ГСО нитратного азота с массовой концентрацией нитрат-иона 1,00 мг/см³ (0,2259 мг/см³ нитратного азота).

Для приготовления градуировочного раствора № 1 вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. С помощью чистой сухой градуированной пипетки вместимостью 5 см³ отбирают 4,45 см³ образца и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитратного азота в градуировочном растворе № 1 составляет 10,05 мг/дм³ (если концентрация нитрат-ионов в ГСО не равна точно 1,00 мг/см³, рассчитывают массовую концентрацию нитратного азота в градуировочном растворе № 1 соответственно концентрации конкретного образца, либо пересчитывают объем ГСО, который необходимо отобрать, чтобы получить раствор с концентрацией нитратного азота 10,0 мг/дм³).

Градуировочный раствор № 1 следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 5 сут.

Для приготовления градуировочного раствора № 2 пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 см³ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Массовая концентрация нитратного азота в градуировочном растворе № 2 составляет 1,00 мг/дм³.

Градуировочный раствор № 2 хранению не подлежит.

21.2.2.9.2.2. При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочных растворов использовать аттестованные растворы нитратного азота, приготовленные из нитрата калия (см. приложение В.20).

21.2.2.9.3. Установление градуировочных зависимостей

21.2.2.9.3.1. Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 100 см³ с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ приливают 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 8,0 см³ градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией нитратного азота 1,00 мг/дм³ и 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 см³ градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией нитратного азота 10,05 мг/дм³. Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной или бидистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация нитратного азота в полученных образцах составит соответственно 0,005; 0,010; 0,020; 0,040; 0,050; 0,080 мг/дм³ и 0,050; 0,101; 0,151; 0,201; 0,252 мг/дм³. Пипеткой с одной отметкой отбирают по две аликвоты каждого образца объемом 20 см³, помещают их в конические колбы вместимостью 50 см³, добавляют 0,5 см³ раствора гидроксида натрия, 1 моль/дм³, перемешивают, добавляют 0,5 см³ каталитической смеси, надевают массивные кольца для фиксации колб и помещают в водяную баню с температурой (37±1) °С. Далее вы-

полняют измерения согласно 21.2.2.10.2. Одновременно выполняют холостой опыт, используя две аликвоты по 20 см³ дистиллированной (бидистиллированной) воды.

21.2.2.9.3.2. Оптическую плотность образцов с концентрацией нитратного азота от 0,005 до 0,080 мг/дм³ измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см, образцы с концентрацией от 0,050 до 0,252 мг/дм³ – в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Оптическую плотность холостого опыта измеряют в обеих кюветах. Среднее арифметическое значение оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности градуировочных образцов.

21.2.2.9.3.3. Дистиллированную воду допускается использовать в том случае, если оптическая плотность холостого опыта в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см не превышает 0,10, в противном случае используют бидистиллированную воду.

21.2.2.9.3.4. Градуировочные зависимости оптической плотности образцов от массовой концентрации нитратного азота для каждого из диапазонов измерений рассчитывают методом наименьших квадратов.

21.2.2.9.3.5. Градуировочные зависимости устанавливают при использовании новых партий N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида, сульфаниламида, сульфата гидразина или замене измерительного прибора, но не реже 1 раза в год.

21.2.2.9.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

См. 2.5.3, часть 1.

21.2.2.9.5. Проверка восстановительной способности сульфата гидразина

21.2.2.9.5.1. Проверку восстановительной способности требуется проводить при приготовлении нового раствора сульфата гидразина, при освоении методики, а также при получении неудовлетворительных результатов оперативного контроля точности измерений.

21.2.2.9.5.2. Для определения степени восстановления нитратов гидразином сравнивают оптическую плотность градуировочного образца с концентрацией нитратного азота 0,200 мг/дм³ с оптической плотностью раствора с такой же концентрацией нитритного азота. Для этого 20 см³ раствора нитритного азота (см. 21.2.2.9.1.9) помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³, добавляют 1,0 см³ раствора сульфаниламида, тщательно перемешивают. Через 5 мин прибавляют 1,0 см³ раствора N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида, доводят объем раствора до

метки на колбе дистиллированной водой и вновь перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора. Одновременно проводят измерение оптической плотности холостого опыта, в качестве которого используют 20 см³ дистиллированной воды. Измерения повторяют не менее 4 раз и рассчитывают среднее арифметическое значение оптических плотностей.

21.2.2.9.5.3. Степень восстановления нитратов равна $A(\text{NO}_3^-)/A(\text{NO}_2^-) \cdot 100$, где $A(\text{NO}_3^-)$ и $A(\text{NO}_2^-)$ – среднее арифметическое значение оптических плотностей растворов нитратного и нитритного азота, соответственно, за вычетом оптической плотности холостого опыта. Оптимальной является степень восстановления, превышающая 85 % (обычно степень восстановления составляет от 87 % до 90 %).

Если получена степень восстановления менее 85 %, следует заменить раствор сульфата гидразина и повторить процедуру, строго соблюдая условия протекания реакции восстановления.

21.2.2.10. Порядок выполнения измерений

21.2.2.10.1. В коническую колбу с пробкой вместимостью 250 см³ помещают от 13 до 14 г влажного катионита. Для отмеривания влажного катионита используют градуированную полипропиленовую пробирку, в нижней части которой прокалывают несколько отверстий для слива избытка воды. Навеска влажного катионита от 13 до 14 г занимает объем от 9 до 10 см³.

Катионит в колбе быстро ополаскивают примерно 25 см³ анализируемой воды, после чего воду сливают декантацией как можно полнее. Приливают к катиониту от 100 до 110 см³ анализируемой пробы и устанавливают на аппарат для встряхивания. Через 30 мин аппарат отключают, дают катиониту осесть.

Пипеткой с одной отметкой отбирают 20,0 см³ анализируемой пробы и помещают в стакан вместимостью 50 см³. Добавляют 2 капли раствора индигокармина и из пипетки вместимостью 1 см³ по одной капле добавляют раствор гидроксида натрия, 3,0 моль/дм³, до перехода окраски из синей в бирюзовую (зеленовато-голубую), что соответствует рН (12,1±0,1). Отмечают количество добавленного гидроксида натрия.

21.2.2.10.2. Две другие аликвоты анализируемой пробы объемом 20 см³ помещают в сухие конические колбы вместимостью 50 см³, добавляют столько же раствора гидроксида натрия, сколько добавляли к предыдущей аликвоте, перемешивают, добавляют 0,5 см³ раствора каталитической смеси, вновь перемешивают, надевают массивные кольца для фикса-

ции колб и помещают в водяную баню с температурой $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ на (40 ± 5) мин, периодически перемешивая на протяжении всего времени реакции (3-4 раза).

По истечении указанного времени в колбы немедленно вносят по 1 см^3 ацетона при помощи градуированной пробирки (конической), перемешивают и сразу же ставят на 2 мин в кристаллизатор с холодной водой $(11 \pm 2)^\circ\text{C}$ для охлаждения. После этого в пробы добавляют по $1,0\text{ см}^3$ раствора сульфаниламида, тщательно перемешивают. Содержимое конических колб количественно переносят в мерные колбы вместимостью 25 см^3 , ополаскивая конические колбы $0,8\text{ см}^3$ дистиллированной воды. Не позднее чем через 5 мин после добавления сульфаниламида прибавляют $1,0\text{ см}^3$ раствора N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида, доводят объем до метки на колбе дистиллированной водой и вновь тщательно перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность каждого из полученных растворов на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 543 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами – при 540 нм) относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 или 1 см. Окраска полученных растворов устойчива не более 2 ч.

21.2.2.10.3. Если полученное значение оптической плотности превышает значение таковой для последней точки градуировочной зависимости в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см, то проводят повторное измерение после разбавления катионированной пробы. Для этого отбирают пипеткой с одной отметкой две аликвоты по 10 см^3 катионированной пробы, помещают их в конические колбы вместимостью 50 см^3 , приливают такой же пипеткой к каждой аликвоте по 10 см^3 бидистиллированной воды и далее выполняют измерения согласно 21.2.2.10.2.

21.2.2.10.4. Если и в этом случае оптическая плотность пробы выходит за пределы градуировочной зависимости, повторяют измерения после разбавления исходной пробы воды. Для разбавления отбирают пипеткой с одной отметкой от 2 см^3 до 50 см^3 пробы воды, помещают ее в мерную колбу вместимостью 200 см^3 , доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Аликвоту для разбавления следует выбирать таким образом, чтобы массовая концентрация нитратного азота в пробе после разбавления находилась в пределах от 0,050 до 0,250 мг/дм³.

21.2.2.10.5. Одновременно с пробами выполняют измерения оптической плотности холостого опыта, в качестве которого используют анализируемую пробу воды, не подвергая ее процедуре восстановления гидразином, что позволяет учесть влияние нитритов, изначально присутствующих в пробе воды. Для приготовления холостого опыта по 20 см^3 пробы

воды помещают в две мерные колбы вместимостью 25 см^3 , добавляют $0,5\text{ см}^3$ раствора гидроксида натрия, 1 моль/дм^3 , приливают 1 см^3 ацетона и перемешивают. Добавляют в колбу растворы сульфаниламида и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлорида, как описано выше, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность. Среднюю оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности проб. Если анализировали разбавленную пробу, холостой опыт выполняют на воде, разбавленной в той же пропорции.

21.2.2.10.6. Мешающее влияние на результаты измерений нитратного азота после восстановления сульфатом гидразина оказывают соли щелочно-земельных металлов, железа (III), марганца (II) и цветность (более 50 градусов), обусловленная присутствием гумусовых веществ.

21.2.2.10.7. Мешающее влияние щелочно-земельных металлов, а также железа (III) и марганца (II) в неокрашенных или слабоокрашенных водах устраняется катионированием пробы (см. 21.2.2.10.1).

21.2.2.10.8. Мешающее влияние цветности (гумусовых веществ), а также железа, присутствующего в виде комплексов с гумусовыми веществами, устраняют обработкой пробы суспензией гидроксида алюминия. Для этого 200 см^3 анализируемой пробы помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 , приливают 6 см^3 суспензии гидроксида алюминия и встряхивают до обесцвечивания жидкости (1-3 мин). Высокоцветные воды обрабатывают суспензией гидроксида алюминия в течение 10 мин, периодически перемешивая пробу. Дают пробе отстояться в течение 15 мин, а затем фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», промытый предварительно горячей дистиллированной водой. Первую порцию фильтрата (от 20 до 25 см^3) следует отбросить. В полученном далее фильтрате определяют нитраты согласно 21.2.2.10.1-21.2.2.10.5. Холостой опыт в таком случае выполняют, используя воду, обработанную гидроксидом алюминия.

21.2.2.11. Обработка результатов измерений

21.2.2.11.1. Массовую концентрацию нитратного азота в анализируемой пробе воды X , мг/дм^3 , находят по соответствующей градуировочной зависимости.

21.2.2.11.2. Если проводилось измерение массовой концентрации нитратного азота в разбавленной пробе воды, массовую концентрацию нитратного азота в исходной анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = X_1 \cdot \frac{V_p}{V_a} = X_1 \cdot \eta, \quad (21.39)$$

где X_1 – массовая концентрация нитратного азота в разбавленной пробе, мг/дм³;

V_p – объем разбавленной пробы, см³;

V_a – объем аликвоты пробы, взятый для разбавления, см³.

21.2.2.12. Оформление результатов измерений

21.2.2.12.1. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \text{ (} P=0,95 \text{)}, \quad (21.40)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r_n ($2,77 \cdot \sigma_r$); при превышении предела повторяемости поступают согласно 21.2.2.13.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации нитратного азота (см. таблицу 21.15).

21.2.2.12.2. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

21.2.2.13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

21.2.2.13.1. Общие положения

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

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

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

21.2.2.13.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

21.2.2.13.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

См. 2.5.2.1, часть 1.

21.2.2.13.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

См. 2.5.2.4, часть 1.

21.2.2.13.4. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5, часть 1.

21.2.2.14. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

21.2.3. РД 52.24.394. Массовая концентрация аммонийного азота в водах. Методика измерений потенциометрическим методом с ионселективными электродами

21.2.3.1. Область применения

21.2.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации аммонийного азота в пробах природных и очищенных сточных вод потенциометрическим методом в диапазоне от 0,30 до 14,0 мг/дм³ с ионселективным электродом, реагирующим на ионы аммония (вариант 1) и от 0,05 до 14,0 мг/дм³ – с газочувствительным ионселективным электродом, реагирующим на молекулы аммиака (вариант 2).

21.2.3.1.2. При анализе проб воды с массовой концентрацией аммонийного азота, превышающей 14,0 мг/дм³, допускается выполнение измерений после разбавления пробы безаммиачной водой таким образом, чтобы массовая концентрация аммонийного азота в разбавленной пробе находилась в пределах приведенного в 21.2.3.1.1. диапазона концентраций

21.2.3.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

21.2.3.2. Требования к показателям точности измерений

21.2.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 21.16.

Таблица 21.16

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовых концентраций аммонийного азота X , мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм ³
Вариант 1				
От 0,30 до 14,0 включ.	$0,02+0,025 \cdot X$	$0,02+0,082 \cdot X$	$0,14 \cdot X$	$0,02+0,26 \cdot X$
Вариант 2				
От 0,050 до 14,0 включ.	$0,007+0,0071 \cdot X$	$0,002+0,070 \cdot X$	$0,001+0,033 \cdot X$	$0,005+0,14 \cdot X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией аммонийного азота свыше 14,0 мг/дм³ после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации аммонийного азота $\pm\Delta$, мг/дм³, в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta = (\pm\Delta_1) \cdot \eta, \quad (21.41)$$

где $\pm\Delta_1$ – показатель точности измерения массовой концентрации аммонийного азота в разбавленной пробе, рассчитанный по зависимостям, приведенным в таблице 21.16;

η – степень разбавления.

Предел обнаружения аммонийного азота по варианту 1 составляет 0,1 мг/дм³; по варианту 2 – 0,03 мг/дм³.

21.2.3.2.2. См. 15.3.2.2.

21.2.3.3. Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам

21.2.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

21.2.3.3.1.1. Ионномер любого типа (например, И-500 по

ТУ 4215-002-18294344-02; «Экотест-2000» по ТУ 4215-005-41541647-99 и др.).

21.2.3.3.1.2. Весы высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета 0,0002 г.

21.2.3.3.1.3. Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 500 г, дискретность отсчета 0,001 г.

21.2.3.3.1.4. Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов аммония ГСО 7259-96 (далее – ГСО).

21.2.3.3.1.5. Электроды измерительные: ионселективный пленочный электрод ЭЛИС-121NH₄ по ТУ 4215-015-35918409-2002 (вариант 1); аммониевый комбинированный электрод РY-I02 (газочувствительный) фирмы «Sartorius» (вариант 2) или аналогичные электроды других марок.

21.2.3.3.1.6. Электрод вспомогательный – хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ по ТУ 25.05.2181-77 с минимальной скоростью истечения раствора хлорида калия через ключ (не более 0,5 см³ в сутки) или другого типа с аналогичными характеристиками с двойным электролитическим ключом или внешним электролитическим мостиком.

21.2.3.3.1.7. Электрод стеклянный комбинированный ЭСК-10601 или ЭСК-10602 по ГОСТ 22261-94 (для измерения pH).

21.2.3.3.1.8. Термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с диапазоном от 0 °С до 50 °С и точностью отсчета не более 0,5 °С.

21.2.3.3.1.9. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 8 шт.; 200 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 5 шт.

21.2.3.3.1.10. Дозатор пипеточный одноканальный ДПОФц-1-200 с объемом дозирования 200 мм³ (0,2 см³) по ТУ 9452-002-33189998-2002 – 1 шт.

21.2.3.3.1.11. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 1 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 2 шт.

21.2.3.3.1.12. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 2 шт.; 10 см³ – 2 шт.; 25 см³ – 3 шт.

21.2.3.3.1.13. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 3 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

21.2.3.3.1.14. Мензурка по ГОСТ 1770-74 вместимостью 1000 см³.

21.2.3.3.1.15. Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 24 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 400 см³ – 3 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

21.2.3.3.1.16. Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 3 шт.; 56 мм – 1 шт.

21.2.3.3.1.17. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10, СВ-34/12 по ГОСТ 25336-82 – 4 шт.

21.2.3.3.1.18. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

21.2.3.3.1.19. Бюретка с прямым краном вместимостью 50 см³ по ГОСТ 29251-91 с прокладкой из стеклоткани или стекловаты или колонка стеклянная с краном и пористой пластиной высотой 50-60 см, диаметром 2-4 см (импортная или по заказу) – 1 шт.

21.2.3.3.1.20. Установки для отгонки аммиака (колбы круглодонные термостойкие, тип К, вместимостью 250 см³, каплеуловители с отводной трубкой КО-60 или КО-100, холодильники с прямой трубкой ХПТ длиной 30 или 40 см, алонжи, тип АИ, и колбы плоскодонные, тип П, исполнения 1, 2 вместимостью 100 см³) по ГОСТ 25336-82 (для выполнения измерений по варианту 1) – 2 шт.

21.2.3.3.1.21. Кипятильные камешки (кусочки пористого стекла или фаянса)

21.2.3.3.1.22. Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 – 2 шт.

21.2.3.3.1.23. Промывалка.

21.2.3.3.1.24. Магнитная мешалка ПЭ-6100 по ТУ 4321-009-23050963-98 с перемешивающими элементами длиной около 20 мм.

21.2.3.3.1.25. Слянки для хранения растворов из светлого и темного стекла вместимостью 100 см³; 250 см³; 500 см³; 1000 см³ с притертыми или завинчивающимися пробками с плотными полиэтиленовыми вкладышами.

21.2.3.3.1.26. Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб и растворов с завинчивающимися крышками вместимостью 100 см³; 250 см³; 500 см³.

21.2.3.3.1.27. Шпатель пластмассовый.

21.2.3.3.1.28. Плитки электрические с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83 или колбонагреватели для колб вместимостью 250 см³ (для выполнения измерений по варианту 1) – 2 шт.

21.2.3.3.1.29. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

21.2.3.3.1.30. Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 21.2.3.3.1.

21.2.3.3.2. Реактивы и материалы

21.2.3.3.2.1. Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, х.ч.

21.2.3.3.2.2. Трис-(оксиметил)-аминометан (далее – ТРИС) по ТУ 6-09-4292-76, х.ч. (для измерений по варианту 1).

21.2.3.3.2.3. Натрий фосфорнокислый двузамещенный 12-водный (гидрофосфат натрия) по ГОСТ 4172-76, х.ч. (для измерений по варианту 1).

21.2.3.3.2.4. Натрий фосфорнокислый однозамещенный 2-водный (дигидрофосфат натрия) по ГОСТ 245-76, ч.д.а. (для измерений по варианту 1).

21.2.3.3.2.5. Катионит сильноокислый КУ-2-8 по ГОСТ 20298-74 или другой, равноценный по характеристикам, в H^+ -форме.

21.2.3.3.2.6. Натрий гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, х.ч. или ч.д.а.

21.2.3.3.2.7. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.

21.2.3.3.2.8. Натрий азотнокислый (нитрат натрия) по ГОСТ 4168-79, х.ч. (для измерений по варианту 1).

21.2.3.3.2.9. Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч. (для измерений по варианту 1).

21.2.3.3.2.10. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

21.2.3.3.2.11. Кислота серная по ГОСТ 14262-78, ос.ч. (для измерений по варианту 1).

21.2.3.3.2.12. Малахитовый зеленый по ТУ 6-09-1551-77, ч.д.а. (для измерений по варианту 2).

21.2.3.3.2.13. Кальций хлористый обезвоженный (гранулы) по ТУ 6-09-4711-81, ч.

21.2.3.3.2.14. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

21.2.3.3.2.15. Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

21.2.3.3.2.16. Универсальная индикаторная бумага (рН 1-10) по ТУ 6-09-1181-76.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 21.2.3.3.2.

21.2.3.4. Метод измерений

Выполнение измерений потенциометрическим методом по варианту 1 с ионселективным пленочным электродом, реагирующим на ионы NH_4^+ (например, ЭЛИС-121 NH_4 или аналогичный другой марки), основано на изменении потенциала электрода в зависимости от активности ионов аммония в растворе. Измерения проводят при рН $7,1 \pm 0,1$ в присутствии индифферентного электролита, являющегося одновременно буферным раствором, поддерживающего в анализируемом растворе определенное значение рН и ионной силы.

Выполнение измерений потенциометрическим методом по варианту 2 с аммониевым комбинированным электродом, реагирующим на молекулы аммиака (например, РУ-102 фирмы «Sartorius» или аналогичный другой марки), основано на изменении потенциала в зависимости от концентрации аммиака, образующегося при подщелачивании раствора, содержащего ионы аммония, до значений рН > 11 .

Массовую концентрацию аммонийного азота в пробе находят, исходя из градуировочной зависимости величины электродного потенциала от значения отрицательного логарифма активности (концентрации) ионов аммония (pNH_4).

21.2.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

21.2.3.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации аммонийного азота в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

21.2.3.5.2. См. 19.3.5.2.

21.2.3.5.3. См. 15.3.5.3.

21.2.3.5.4. В помещении, где выполняют измерения массовой концентрации аммонийного азота, не следует проводить работы, связанные с применением аммиака и щелочных растворов солей аммония.

21.2.3.5.5. См. 18.2.5.4.

21.2.3.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием или без про-

фессионального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее года и освоившие методику.

21.2.3.7. Требования к условиям измерений

См. 15.3.7.

21.2.3.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения аммонийного азота производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы помещают в стеклянную или полипропиленовую (полиэтиленовую) посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Анализ проводят в день отбора пробы. Для длительного хранения необходимо замораживание пробы.

При высоком содержании в анализируемой воде взвешенных веществ пробу фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», промытый безаммиачной водой. При фильтровании первые порции фильтрата следует отбросить.

21.2.3.9. Подготовка к выполнению измерений

21.2.3.9.1. Приготовление растворов и реактивов

21.2.3.9.1.1. Раствор ТРИС, 1 моль/дм³

Взвешивают 12,11 г ТРИС в стакане вместимостью 100 см³ и растворяют его в 60 см³ безаммиачной воды. Приливают 7,5 см³ концентрированной соляной кислоты, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят безаммиачной водой до метки на колбе и перемешивают. Если раствор не прозрачный, его фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». рН приготовленного раствора должен составлять $7,1 \pm 0,1$.

Хранят в склянке из темного стекла не более 5 дней при комнатной температуре или в течение месяца в холодильнике.

21.2.3.9.1.2. Фосфатный буферный раствор, рН $7,6 \pm 0,1$

Помещают 160 г гидрофосфата натрия и 6 г дигидрофосфата натрия в стакан вместимостью 1000 см³ и растворяют их в 800 см³ безаммиачной воды (если медленно растворяются, подогревают). Проверяют рН раствора, при необходимости корректируют его, добавляя гидрофосфат или дигидрофосфат натрия так, чтобы рН раствора был

7,6±0,1, а затем кипятят раствор в течение 30 мин. После охлаждения буферный раствор количественно переносят в мензурку и разбавляют безаммиачной водой до 1000 см³. Хранят в холодильнике не более 2-х месяцев.

Замена натриевых солей на калиевые не допускается.

21.2.3.9.1.3. Насыщенный раствор хлорида калия

В стакан вместимостью 250 см³ наливают 140 см³ дистиллированной воды и растворяют в ней 60 г хлорида калия при температуре от 50 °С до 60 °С. После охлаждения используют раствор над осадком для заполнения вспомогательного электрода.

21.2.3.9.1.4. Раствор нитрата натрия, 0,1 моль/дм³

Взвешивают 1,7 г нитрата натрия, высушенного при температуре 105 °С в течение 2 ч, и растворяют его в 200 см³ дистиллированной воды. Хранят в течение месяца. Используют для заполнения электролитического ключа.

21.2.3.9.1.5. Подготовка колонки с катионитом в Н⁺-форме

Подготовку колонки с катионитом проводят в соответствии с приложением П (часть 1).

21.2.3.9.1.6. Безаммиачная вода

Дистиллированную воду пропускают через колонку, заполненную катионитом в Н⁺-форме, со скоростью 1-2 капли в секунду. Первые 100-150 см³ воды, прошедшей через колонку, отбрасывают. Хранят безаммиачную воду в плотно закрытой стеклянной посуде не более недели.

21.2.3.9.1.7. Раствор гидроксида натрия, 1 моль/дм³

Растворяют 40 г гидроксида натрия в 1000 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде. Срок хранения не ограничен.

21.2.3.9.1.8. Раствор гидроксида натрия, 6 моль/дм³

Растворяют 60 г гидроксида натрия в 250 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде. Срок хранения не ограничен.

21.2.3.9.1.9. Раствор гидроксида натрия, 10 моль/дм³

Растворяют 40 г гидроксида натрия в 90 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде. Срок хранения не ограничен.

21.2.3.9.1.10. Раствор малахитового зеленого, 1 %-ный

Растворяют 0,5 г малахитового зеленого в 50 см³ безаммиачной воды. Раствор хранят в стеклянной посуде в темном месте не более 3 мес.

21.2.3.9.1.11. Раствор серной кислоты, 0,1 моль/дм³

Приливают 1,4 см³ концентрированной серной кислоты к 250 см³ безаммиачной воды и перемешивают. Хранят в герметично закрытой склянке не более месяца.

21.2.3.9.1.12. Раствор соляной кислоты, 1 моль/дм³

Приливают 84 см³ концентрированной соляной кислоты к 916 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Раствор устойчив.

21.2.3.9.2. Подготовка установки для отгонки аммиака

Перед началом работы установку для отгонки аммиака (см. 21.2.3.3.1.20) промывают дистиллированной, а затем безаммиачной водой. В перегонную колбу наливают 100 см³ безаммиачной воды, добавляют 20 см³ буферного раствора и кипяtilьные камешки, предварительно тщательно промытые и высушенные в течение 1-1,5 ч при 110 °С. Нагревают перегонную колбу на электроплитке или в колбо-нагревателе и отгоняют в колбу-приемник примерно 90 см³ дистиллята для промывания (пропаривания) установки. После промывания установка готова к выполнению холостого опыта.

При сборке установки все шлифы должны тщательно смачиваться безаммиачной водой и плотно прилегать друг к другу.

В течение рабочего дня после каждой отгонки установку промывают безаммиачной водой.

21.2.3.9.3. Приготовление градуировочных образцов

21.2.3.9.3.1. Градуировочные образцы готовят из аттестованного раствора AP2-NH₄ с молярной концентрацией ионов аммония 1,00·10⁻² моль/дм³. Методика приготовления аттестованных растворов приведена в приложении В.21.

21.2.3.9.3.2. Для приготовления градуировочного образца № 1 с молярной концентрацией ионов аммония 1,00·10⁻³ моль/дм³ (14,0 мг/дм³ аммонийного азота) пипеткой с одной отметкой отбирают 25,0 см³ аттестованного раствора AP2-NH₄ с молярной концентрацией ионов аммония 1,00·10⁻² моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят безаммиачной водой до метки и перемешивают. Полученному образцу приписывают величину рNH₄ равную 3,00.

21.2.3.9.3.3. Для приготовления градуировочного образца № 2 с молярной концентрацией ионов аммония 5,00·10⁻⁴ моль/дм³ (7,00 мг/дм³ аммонийного азота) пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 см³ аттестованного раствора AP2-NH₄ с молярной концентра-

цией ионов аммония $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят безаммиачной водой до метки и перемешивают. Полученному образцу приписывают величину рNH₄ равную 3,30.

21.2.3.9.3.4. Для приготовления градуировочного образца № 3 с молярной концентрацией ионов аммония $2,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (2,80 мг/дм³ аммонийного азота) отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см³ аттестованного раствора AP2-NH₄ с молярной концентрацией ионов аммония $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят безаммиачной водой до метки и перемешивают. Полученному образцу приписывают величину рNH₄ равную 3,70.

21.2.3.9.3.5. Для приготовления градуировочного образца № 4 с молярной концентрацией ионов аммония $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (1,40 мг/дм³ аммонийного азота) пипеткой с одной отметкой отбирают 25,0 см³ градуировочного образца № 1 с молярной концентрацией ионов аммония $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят безаммиачной водой до метки и перемешивают. Полученному образцу приписывают величину рNH₄ равную 4,00.

21.2.3.9.3.6. Для приготовления градуировочного образца № 5 с молярной концентрацией ионов аммония $4,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (0,56 мг/дм³ аммонийного азота) градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ отбирают 4,0 см³ градуировочного образца № 1 с молярной концентрацией ионов аммония $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят безаммиачной водой до метки и перемешивают. Полученному образцу приписывают величину рNH₄ равную 4,40.

21.2.3.9.3.7. Для приготовления градуировочного образца № 6 с молярной концентрацией ионов аммония $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (0,14 мг/дм³ аммонийного азота) пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 см³ градуировочного образца № 4 с молярной концентрацией ионов аммония $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят безаммиачной водой до метки и перемешивают. Полученному образцу приписывают величину рNH₄ равную 5,00.

21.2.3.9.3.8. Для приготовления градуировочного образца № 7 с молярной концентрацией ионов аммония $6,00 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (0,084 мг/дм³ аммонийного азота) градуированной пипеткой вместимостью 10 см³ отбирают 6,0 см³ градуировочного образца № 4 с мо-

лярной концентрацией ионов аммония $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят безаммиачной водой до метки и перемешивают. Полученному образцу приписывают величину рNH₄ равную 5,22.

21.2.3.9.3.9. Для приготовления градуировочного образца № 8 с молярной концентрацией ионов аммония $4,50 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (0,063 мг/дм³ аммонийного азота) градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ отбирают 4,5 см³ градуировочного образца № 4 с молярной концентрацией ионов аммония $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят безаммиачной водой до метки и перемешивают. Полученному образцу приписывают величину рNH₄ равную 5,35.

21.2.3.9.3.10. Для приготовления градуировочного образца № 9 с молярной концентрацией ионов аммония $3,00 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (0,042 мг/дм³ аммонийного азота) градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ отбирают 3,0 см³ градуировочного образца № 4 с молярной концентрацией ионов аммония $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят безаммиачной водой до метки и перемешивают. Полученному образцу приписывают величину рNH₄ равную 5,52.

Градуировочные образцы № 7 - № 9 используют только при выполнении измерений по варианту 2.

Градуировочные образцы хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла. Градуировочный образец № 1 хранят не более 1 мес., образцы № 2 - № 4 – не более 5 сут. Градуировочные образцы № 5 - № 9 готовят непосредственно перед использованием.

21.2.3.9.4. Подготовка иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе

21.2.3.9.4.1. Подготовку иономера, измерительного и вспомогательного электродов к работе осуществляют в соответствии с руководством по их эксплуатации или паспортом.

21.2.3.9.4.2. При работе с электродом ЭЛИС-121NH₄ для предотвращения попадания насыщенного раствора хлорида калия из электрода сравнения в градуировочные образцы и пробы на электрод надевают электролитический ключ или используют мостик, заполненный раствором нитрата натрия, который ежедневно обновляют перед началом работы.

21.2.3.9.4.3. При работе с аммониевым комбинированным электродом кабель электрода периодически подтягивают для обновления

слоя электролита возле мембраны с целью получения более воспроизводимых результатов.

21.2.3.9.5. Установление градуировочной зависимости по варианту 1

21.2.3.9.5.1. В чистые сухие стаканы вместимостью 50 см³ с помощью цилиндра вместимостью 50 см³ помещают по 30 см³ каждого из градуировочных образцов № 1 – № 6 и приливают к ним по 1,5 см³ раствора ТРИС. Стаканы поочередно устанавливают на магнитную мешалку, погружают в градуировочный образец перемешивающий элемент, измерительный электрод и вспомогательный электрод с двойным ключом или мостик и проводят измерение потенциала от меньшей концентрации ионов аммония ($1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) к большей ($1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³). Глубина погружения электродов и скорость перемешивания должны быть одинаковыми при всех измерениях. Показания иономера записывают после установления постоянного значения потенциала. Время его установления зависит от концентрации ионов аммония в градуировочных образцах и составляет, как правило, от нескольких секунд до 3-4 мин.

Для каждого градуировочного образца проводят по два параллельных измерения потенциала. Градуировочную зависимость рассчитывают методом наименьших квадратов в координатах: значения $p\text{NH}_4$ градуировочных образцов ($p\text{NH}_4 = -\lg[\text{NH}_4]$) – соответствующие им значения потенциала в милливольтках. После измерения потенциала измеряют и записывают температуру градуировочных образцов. Разница в температуре для разных градуировочных образцов не должна составлять более 1 °С.

Градуировочную зависимость устанавливают ежедневно перед определением аммонийного азота в пробах воды, а также при замене иономера, измерительного или вспомогательного электродов.

21.2.3.9.5.2. Если руководством по эксплуатации иономера предусмотрен иной способ установления градуировочной зависимости (градуировки), то допускается устанавливать её в соответствии с руководством по эксплуатации данного иономера. В том случае, когда градуировочную зависимость для конкретного прибора устанавливают по меньшему числу градуировочных образцов, чем предусмотрено 21.2.3.9.5.1, после ее установления следует выполнить контроль стабильности градуировочной характеристики в соответствии с 21.2.3.9.7.

21.2.3.9.6. Установление градуировочной зависимости по варианту 2

В чистые сухие стаканы вместимостью 50 см³ с помощью цилиндра вместимостью 25 см³ помещают по 25 см³ каждого из градуировочных образцов № 1 - № 9. Стаканы поочередно устанавливают на магнитную мешалку, погружают в градуировочный образец перемешивающий элемент, измерительный электрод и включают магнитную мешалку. Во время перемешивания вносят дозатором 0,2 см³ гидроксида натрия, 10 моль/дм³. Показания иономера записывают после установления постоянного значения потенциала. Время его установления зависит от концентрации ионов аммония в градуировочных образцах и составляет, как правило, от нескольких секунд до 3 мин. Измерения проводят от меньшей концентрации ионов аммония к большей. Глубина погружения электрода и скорость перемешивания должны быть одинаковыми во всех измерениях. После измерения потенциала измеряют и записывают температуру градуировочных образцов. Разница в температуре для разных градуировочных образцов не должна составлять более 1 °С.

Для каждого градуировочного образца проводят по два параллельных измерения потенциала. Градуировочную зависимость устанавливают для двух диапазонов: рNH₄ от 5,52 до 5,00 и рNH₄ от 5,00 до 3,00. Если в пробах воды, анализируемых в лаборатории, массовая концентрация аммонийного азота не превышает 7,0 мг/дм³, то допускается установление градуировочной зависимости по образцам № 2 - № 9.

Рассчитывают градуировочную зависимость методом наименьших квадратов в координатах: значения рNH₄ градуировочных образцов (рNH₄ = -lg[NH₄]) – соответствующие им значения потенциала в милливольтках.

Градуировочную зависимость устанавливают ежедневно перед определением аммонийного азота в пробах воды, а также при замене иономера, измерительного электрода, мембранного модуля.

Не рекомендуется применять другой способ установления градуировочной зависимости для измерений по варианту 2.

21.2.3.9.7. Контроль стабильности градуировочной характеристики

21.2.3.9.7.1. Средствами контроля являются градуировочные образцы № 1 - № 6 (не менее 2-х образцов) по 21.2.3.9.3, используемые для установления градуировочной зависимости. Градуировочные об-

разцы для контроля стабильности градуировочной характеристики следует выбирать так, чтобы концентрация аммонийного азота в них находилась в том же диапазоне, что и концентрации аммонийного азота в пробах воды, анализируемых в конкретной лаборатории.

Массовую концентрацию аммонийного азота в градуировочном образце рассчитывают, подставляя в формулу (21.44) значение $p\text{NH}_4$, найденное по градуировочной зависимости.

21.2.3.9.7.2. См. 2.5.3, часть 1.

21.2.3.10. Порядок выполнения измерений

21.2.3.10.1. Выполнение измерений по варианту 1

21.2.3.10.1.1. Помещают 100 см^3 анализируемой пробы воды в перегонную колбу, добавляют 20 см^3 фосфатного буферного раствора и кипяtilьные камешки. Соединяют элементы установки (см. 21.2.3.3.1.20) и отгоняют пробу в плоскодонную колбу (колбу-приемник) вместимостью 100 см^3 , содержащую 5 см^3 раствора серной кислоты, $0,1\text{ моль/дм}^3$, до объема примерно 90 см^3 (на колбе должна быть сделана соответствующая метка).

При отгонке выходной отросток алонжа (или холодильника при использовании вертикальной установки с каплеуловителем КО-14/23-100) должен быть погружен в раствор серной кислоты. При необходимости его можно удлинить с помощью стеклянной трубки, пристыкованной к алонжу или холодильнику коротким отрезком резиновой трубки, или с помощью полипропиленовой (тефлоновой) трубки. По мере увеличения объема отгона колбу-приемник следует опускать так, чтобы отросток алонжа был погружен в жидкость на $1-1,5\text{ см}$.

21.2.3.10.1.2. После отгонки пробу из колбы-приемника переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , промывают трубку холодильника и колбу-приемник небольшим количеством безаммиачной воды и присоединяют промывную воду к пробе. Приливают к пробе 1 см^3 раствора гидроксида натрия, 6 моль/дм^3 , затем добавляют этот же раствор по каплям до $p\text{H}$ 6-7, контролируя величину $p\text{H}$ по индикаторной бумаге. Раствор в мерной колбе доводят до метки безаммиачной водой и перемешивают.

Далее отбирают по 30 см^3 отгона в два чистых сухих стакана вместимостью 50 см^3 и приливают по $1,5\text{ см}^3$ раствора ТРИС. Стаканы по очереди устанавливают на магнитную мешалку, погружают в анализируемую пробу перемешивающий элемент, измерительный электрод

и вспомогательный электрод с двойным ключом или мостик. Включают мешалку и, после установления постоянного значения потенциала, записывают результат. Результаты измерений в двух аликвотах отгона усредняют, если разница между ними не превышает 6 % по отношению к среднему значению. В противном случае выполняют измерения третьей аликвоты и в качестве результата используют среднее арифметическое двух наиболее близких значений.

По окончании измерения электрод отмывают безаммиачной водой сначала с помощью промывалки, затем несколькими погружениями в стакан с безаммиачной водой. Остатки воды с поверхности электрода осторожно удаляют фильтровальной бумагой (не касаясь мембраны!).

При измерении потенциала температура анализируемой пробы не должна отличаться от температуры градуировочных образцов при установлении градуировочной зависимости более чем на 2 °С.

21.2.3.10.2. Выполнение измерений по варианту 2

В чистый сухой стакан вместимостью 50 см³ вносят 25 см³ анализируемой пробы. Стакан устанавливают на магнитную мешалку, погружают в анализируемую пробу перемешивающий элемент и измерительный электрод. Включают мешалку, добавляют к пробе 0,2 см³ раствора гидроксида натрия, 10 моль/дм³, и, после установления постоянного значения потенциала, записывают результат (заранее гидроксид натрия в пробу не добавлять!). Проводят два параллельных измерения потенциала в анализируемой пробе воды.

Перед началом и во время работы необходимо периодически аккуратно подтягивать кабель электрода для обновления слоя внутреннего электролита возле мембраны. Недопустимо присутствие пузырьков воздуха на мембране. По окончании измерения электрод отмывают безаммиачной водой сначала с помощью промывалки, затем несколькими погружениями в стакан с безаммиачной водой. Остатки воды с поверхности электрода осторожно удаляют фильтровальной бумагой (не касаясь мембраны!).

Температура пробы должна быть близка к температуре градуировочных образцов, допустимая разность составляет не более 1 °С.

В пробах высокоминерализованных или кислых вод следует контролировать величину рН пробы после добавления 0,2 см³ гидроксида натрия, 10 моль/дм³. Контроль можно осуществлять с помощью поставляемого в комплекте с электродом раствора гидроксида натрия, 10 моль/дм³, содержащего индикатор, который изменяет окраску

(обесцвечивается) при $\text{pH} \leq 11$. Для проверки в отдельный стакан помещают 25 см^3 анализируемой пробы воды, прибавляют $0,2 \text{ см}^3$ указанного раствора, имеющего темно-синюю окраску, и перемешивают. Если проба обесцвечивается, добавляют по каплям тот же раствор гидроксида натрия до возвращения темно-синей окраски. Если такой раствор отсутствует, можно контролировать pH пробы, используя 1 %-ный раствор малахитового зеленого. Для этого в стакан помещают 25 см^3 анализируемой пробы воды, две капли раствора малахитового зеленого и $0,2 \text{ см}^3$ гидроксида натрия, 10 моль/дм^3 . Если проба в течение 0,5 мин не обесцвечивается, то по каплям добавляют тот же раствор гидроксида натрия до начала обесцвечивания. Такое же число капель раствора гидроксида натрия добавляют дополнительно к $0,2 \text{ см}^3$ при проведении измерений.

21.2.3.10.3. Мешающие влияния и их устранения

21.2.3.10.3.1. Выполнению измерений массовой концентрации аммонийного азота с ионселективным пленочным электродом, реагирующим на ионы аммония (типа ЭЛИС-121 NH_4), мешают калий, а также высокие концентрации натрия, кальция, магния и органических веществ, в том числе природного происхождения. Последние способны сорбироваться на поверхности мембраны электрода, отравляя ее и понижая чувствительность электрода.

Наибольшее мешающее влияние оказывают ионы калия. При низких концентрациях аммонийного азота результаты могут быть недостоверными уже в том случае, когда концентрация ионов калия в 2-3 раза превышает концентрацию ионов аммония. В природных водах калий присутствует всегда и концентрация его, как правило, намного превышает концентрацию ионов аммония. По этой причине прямое определение аммонийного азота в воде с ионселективными пленочными электродами, реагирующими на ионы аммония, невозможно. Мешающее влияние калия и других компонентов матрицы пробы воды устраняется предварительной отгонкой аммиака из слабощелочной среды.

21.2.3.10.3.2. При определении аммонийного азота в природных водах с использованием газочувствительного ионселективного электрода, реагирующего на молекулы NH_3 (типа РУ-102 «Sartorius»), мешающие влияния практически отсутствуют. Гидрофобная мембрана электрода проницаема для аммиака, но не проницаема для K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и других компонентов природных вод. В загрязненных природных и очищенных сточных водах мешающее влияние могут

оказывать летучие амины, которые гидролизуются в щелочной среде с образованием аммиака. Для уменьшения этого влияния измерение следует проводить сразу после добавления гидроксида натрия.

21.2.3.11. Вычисление результатов измерений

21.2.3.11.1. Значения pNH_4 анализируемых проб воды находят по градуировочной зависимости. Молярную концентрацию ионов аммония находят по следующим соотношениям

$$pNH_4 = -\lg [NH_4] \quad (21.42)$$

$$[NH_4] = 10^{-pNH_4}, \text{ моль/дм}^3, \quad (21.43)$$

где $[NH_4]$ – молярная концентрация ионов аммония, моль/дм³.

Массовую концентрацию аммонийного азота X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = 10^{-pNH_4} \cdot 14,0 \cdot 10^3 \text{ мг/дм}^3 \quad (21.44)$$

или находят по таблице, приведенной в приложении К, часть 2.

При использовании для выполнения измерений иономера, имеющего программу обработки данных, значение массовой концентрации аммонийного азота считывают непосредственно с дисплея.

21.2.3.11.2. Результат измерения по варианту 1 в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, \quad (21.45)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации аммонийного азота (см. таблицу 21.16).

21.2.3.11.3. Результат измерения по варианту 2 в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, \quad (21.46)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r_n (2,77 \cdot \sigma_r)$; при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 21.2.3.12.2;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации аммонийного азота (таблица 21.16).

21.2.3.11.4. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

21.2.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

21.2.3.12.1. Общие положения

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

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

21.2.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

21.2.3.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

21.2.3.12.2.1. Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой по варианту 2, и периодически (одна контрольная проба на каждые 10-12 рабочих проб) при выполнении измерений по варианту 1. Для проведения контроля отобранную пробу воды делят на две части и выполняют измерения в соответствии с разделом 21.2.3.10.

21.2.3.12.2.2. См. 2.5.2.1, часть 1.

21.2.3.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

21.2.3.12.3.1. Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация аммонийного азота в рабочей пробе при выполнении измерений по варианту 2 превышает минимально определяемую концентрацию более, чем в 3 раза, и при выполнении измерений по варианту 1 – более, чем в 2 раза. В противном случае оперативный контроль проводят методом добавок согласно 21.2.3.12.4. Для введения добавок используют ГСО, либо аттестованный раствор аммонийного азота (см. приложение В.21).

21.2.3.12.3.2. См. 2.5.2.4, часть 1.

21.2.3.12.4. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

См. 2.5.2.5, часть 1.

21.2.3.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

21.3. Дополнение к главе 12

21.3.1. РД 52.24.487. Массовая концентрация фенола, алкилфенолов и моноклорфенолов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом

21.3.1.1. Область применения

21.3.1.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации фенола (гидроксibenзола), метилфенолов (крезолов), диметилфенолов (ксиленолов), этилфенолов, гваякола и моноклорфенолов (далее – фенолов) в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,5 до 500 мкг/дм³ газохроматографическим методом.

21.3.1.1.2. Допускается выполнение измерений в пробах с массовой концентрацией фенолов, превышающей 500 мкг/дм³ при соответствующем разбавлении водной пробы или уменьшении степени концентрирования гексанового экстракта, подвергаемого газохроматографическому анализу.

21.3.1.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

21.3.1.1.4. При наличии соответствующих стандартных образцов или препаратов гарантированной степени чистоты с помощью настоящей методики могут быть также определены моноклорпроизводные метилфенолов, этилфенолов и диметилфенолов.

21.3.1.2. Требования к показателям точности измерений

21.3.1.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 21.17 и 21.18.

Таблица 21.17

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при выполнении измерений с предварительным концентрированием водной пробы при принятой вероятности $P = 0,95$

Соединение	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
Фенол	От 0,5 до 20,0 включ.	$0,1+0,023 \cdot X$	$0,1+0,035 \cdot X$	$0,089 \cdot X$	$0,1+0,15 \cdot X$
2-Метил-фенол	От 0,5 до 20,0 включ.	$0,1+0,027 \cdot X$	$0,1+0,040 \cdot X$	$0,1+0,075 \cdot X$	$0,2+0,13 \cdot X$
3-, 4-Метил-фенолы	От 0,5 до 10,0 включ. Св.10,0 до 20,0 включ.	$0,1+0,029 \cdot X$ $0,1+0,029 \cdot X$	$0,1+0,043 \cdot X$ $0,1+0,043 \cdot X$	$0,12 \cdot C$ 1,2	$0,1+0,17 \cdot X$ 2,0
2-, 3-, 4-Этилфенолы	От 0,5 до 5,0 включ. Св.5,0 до 20,0 включ.	$0,037 \cdot X$ $0,037 \cdot X$	$0,055 \cdot X$ $0,055 \cdot X$	$0,11 \cdot X$ $0,4+0,025 \cdot X$	$0,1+0,18 \cdot X$ $0,4+0,10 \cdot X$
2-, 3-, 4-Хлорфенолы	От 0,5 до 20,0 включ. Св.10,0 до 20,0 включ.	$0,1+0,030 \cdot X$ $0,1+0,030 \cdot X$	$0,1+0,044 \cdot X$ $0,1+0,044 \cdot X$	$0,1+0,090 \cdot X$ 1,0	$0,1+0,15 \cdot X$ 1,9
2,5-, 2,3-, 2,6-, 3,5-Диметил-фенолы	От 0,5 до 20,0 включ.	$0,038 \cdot X$	$0,053 \cdot X$	$0,1+0,052 \cdot X$	$0,1+0,11 \cdot X$
3,4-, 2,4-Диметил-фенолы	От 0,5 до 20,0 включ.	$0,1+0,033 \cdot X$	$0,1+0,049 \cdot X$	$0,1+0,036 \cdot X$	$0,2+0,10 \cdot X$
Гваякол	От 0,5 до 20,0 включ.	$0,1+0,031 \cdot X$	$0,1+0,046 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,1+0,17 \cdot C$

Таблица 21.18

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при выполнении измерений без концентрирования водной пробы при принятой вероятности $P = 0,95$

Соединение	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (средне-квадратическое отклонение повторяемости) σ_x , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (средне-квадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
Фенол	От 20 до 500 включ.	$2+0,015 \cdot X$	$2+0,022 \cdot X$	$1+0,060 \cdot C$	$3+0,089 \cdot C$
2-, 3-, 4-Метилфенолы	От 20 до 500 включ.	$2+0,004 \cdot X$	$3+0,006 \cdot X$	$1+0,019 \cdot C$	$5+0,019 \cdot C$
2-, 3-, 4-Этилфенолы	От 20 до 500 включ.	$1+0,015 \cdot X$	$1+0,021 \cdot X$	$0,064 \cdot C$	$1+0,090 \cdot C$
2-, 3-, 4-Хлорфенолы	От 20 до 500 включ.	$2+0,012 \cdot X$	$3+0,017 \cdot X$	$2+0,054 \cdot C$	$4+0,076 \cdot C$
2,5-, 2,3-, 2,6-, 3,5-Диметилфенолы	От 20 до 500 включ.	$1+0,019 \cdot X$	$1+0,028 \cdot X$	$0,064 \cdot C$	$1+0,10 \cdot C$
3,4-, 2,4-Диметилфенолы	От 20 до 500 включ.	$1+0,021 \cdot X$	$1+0,031 \cdot X$	$0,027 \cdot C$	$2+0,066 \cdot C$
Гваякол	От 20 до 500 включ.	$1+0,023 \cdot X$	$1+0,035 \cdot X$	$2+0,083 \cdot C$	$3+0,13 \cdot C$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией фенолов свыше 500 мкг/дм³, при соответствующем изменении объема водной пробы или гексанового экстракта, погрешность измерения не превышает значений, рассчитанных по приведенным в таблице 21.18 зависимостям.

Предел обнаружения фенолов газохроматографическим методом 0,2 мкг/дм³.

21.3.1.2.2. См. 15.3.2.2.

21.3.1.3. Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам

21.3.1.3.1. Средства измерений и вспомогательные устройства

21.3.1.3.1.1. Хроматограф газовый Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2, Цвет-800 или другой с пламенно-ионизационным

детектором.

21.3.1.3.1.2. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

21.3.1.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с пределом взвешивания 200 г.

21.3.1.3.1.4. Стандартные образцы (далее – СО): фенола кристаллического ГСО 7101-94 с массовой долей основного вещества не менее 99 %; 2-метилфенола ER-SPH 6, 3-метилфенола ER-SPH 8, 4-метилфенола ER-SPH 7, 2,6-диметилфенола ER-SPH 5, гваякола ER-SPH 3 с массовой долей основного вещества не менее 98,5 %.

21.3.1.3.1.5. Термометры лабораторные по ТУ 25-2021.007-88: с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23, длиной нижней части термометра 60 мм, диапазоном измерения температур от 0 °С до 150 °С и ценой деления шкалы 0,5 °С; с взаимозаменяемым конусом КШ 19/26, длиной нижней части термометра 60 мм, диапазоном измерения температур от 0 °С до 250 °С и ценой деления шкалы 1 °С.

21.3.1.3.1.6. Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 вместимостью 10 мм³ – 2 шт.

21.3.1.3.1.7. Секундомер по ТУ 25.1894.003-90 – 1 шт.

21.3.1.3.1.8. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 5 шт.; 50 см³ – 16 шт.

21.3.1.3.1.9. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 0,5 см³ – 2 шт.; 1 см³ – 11 шт.; 2 см³ – 20 шт.; 5 см³ – 18 шт.; 10 см³ – 2 шт.

21.3.1.3.1.10. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 2 шт.; 25 см³ – 3 шт.; 50 см³ – 6 шт.; 250 см³ – 2 шт.

21.3.1.3.1.11. Цилиндры мерные исполнения 1 или мензурки по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 500 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

21.3.1.3.1.12. Микропробирки конические градуированные вместимостью 2 см³ (см. рисунок 21.2) или виалы (микрореакционные сосуды) с коническим дном, градуированные (импортные) – 20 шт.

21.3.1.3.1.13. Колонки кварцевые капиллярные длиной 25-30 м, диаметром 0,32 мм с толщиной плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм, с неподвижной фазой низкой или средней полярности (например, SE-54, DB-5, HP-5, HP-50+, HP-1701) – 1 шт.; с высокополярной неподвижной фазой (например, ПЭГ 20М, Carbowax) – 1 шт.

21.3.1.3.1.14. Колбы типа Кн исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 14/23 и пришлифованной пробкой по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см³ – 10 шт.

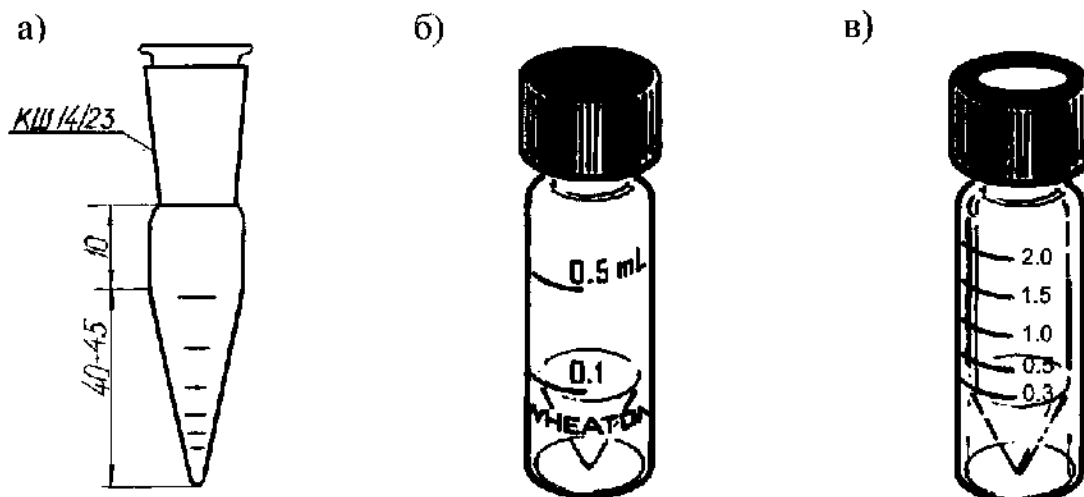


Рис. 21.2. Микропробирка коническая градуированная (а), V-виала Wheaton (б) и микрореакционный сосуд Supelco (в)

21.3.1.3.1.15. Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 7 шт.; 250 см³ – 3 шт.; 1000 см³ – 4 шт.

21.3.1.3.1.16. Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 10 шт.; 75 мм – 2 шт.

21.3.1.3.1.17. Стаканы, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 10 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 600 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

21.3.1.3.1.18. Установка из стекла группы ТС для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 с взаимозаменяемым конусом 29/32 вместимостью 1000 см³, дефлегматор длиной 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82.

21.3.1.3.1.19. Установка из стекла для получения бидистиллированной воды (плоскодонная колба типа П, исполнения 1, ТХС, с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82.

21.3.1.3.1.20. Выпарительная чашка № 4 - 5 по ГОСТ 9147-80 – 1 шт.

21.3.1.3.1.21. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-19/9 – 10 шт.; СВ-24/10 – 1 шт.

21.3.1.3.1.22. Пипетки Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 10 шт.

21.3.1.3.1.23. Палочки стеклянные: диаметром 3-4 мм, длиной 13-15 см – 20 шт.; диаметром 4-5 мм, длиной 25 см – 1 шт.

21.3.1.3.1.24. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

21.3.1.3.1.25. Склянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82.

21.3.1.3.1.26. Капельницы с клювиком и тубусом с полиэтиленовой пробкой по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см^3 – 2 шт.

21.3.1.3.1.27. Колба для перегонки, тип КП, исполнение 1 (колба Вюрца) по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см^3 – 1 шт.

21.3.1.3.1.28. Флаконы с навинчивающимися пробками и полиэтиленовыми вкладышами, номинальной вместимостью 50 см^3 для хранения аттестованных растворов и экстрактов.

21.3.1.3.1.29. Склянки (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0, 25; 0,5 и 1 дм^3 с притертыми или завинчивающимися пробками.

21.3.1.3.1.30. Посуда полиэтиленовая для хранения растворов вместимостью $0,5\text{ дм}^3$.

21.3.1.3.1.31. Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

21.3.1.3.1.32. Микрокомпрессоры аквариумные любого типа – 2 шт.

21.3.1.3.1.33. Баня водяная.

21.3.1.3.1.34. Баня песчаная.

21.3.1.3.1.35. Колбонагреватели любой марки для колб вместимостью 50 см^3 и 1000 см^3 .

21.3.1.3.1.36. Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

21.3.1.3.1.37. Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа.

21.3.1.3.1.38. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

21.3.1.3.1.39. Холодильник бытовой.

21.3.1.3.1.40. Трубки соединительные фторопластовые.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 21.3.1.3.1.

21.3.1.3.2. Реактивы и материалы

21.3.1.3.2.1. Препараты фенолов: фенол по ТУ 6-09-40-90, ч.д.а.; 2-метилфенол (о-крезол) по ТУ 6-09-2443-77, ч.; 3-метилфенол (м-крезол) по ТУ 6-09-3772-82, ч.; 4-метилфенол (п-крезол) по ТУ 6-09-2444-77, ч.; 2,4-диметилфенол (2,4-ксиленол) по ТУ 6-09-07-877-86, ч.; 2-хлорфенол по ТУ 6-09-2875-77, ч.; 4-хлорфенол по ТУ 6-09-1788-77, ч.; 2-этилфенол по ТУ 6-09-15-94-74, ч.; 3-этилфенол по ТУ 6-09-15-368-78, ч.; 4-этилфенол по ТУ 6-09-15-106-74, ч., а также гваякол (2-метоксифенол), 3-хлорфенол, 2,3-диметилфенол (2,3-ксиленол); 2,5-диметилфенол (2,5-ксиленол); 2,6-диметилфенол (2,6-ксиленол); 3,4-диметилфенол (3,4-ксиленол); 3,5-диметилфенол (3,5-ксиленол) импортные с массовой долей основного вещества в препарате не менее 98,5 %.

21.3.1.3.2.2. н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х.ч.

21.3.1.3.2.3. Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

21.3.1.3.2.4. Эфир бутиловый уксусной кислоты (бутилацетат) по ГОСТ 22300-76, х.ч.

21.3.1.3.2.5. Хлороформ (трихлорметан) по ТУ 2631-066-44493179-01, х.ч.

21.3.1.3.2.6. Ангидрид уксусный по ГОСТ 5815-77, ч.д.а.

21.3.1.3.2.7. Нафталин по ТУ 6-09-2200-77, х.ч.

21.3.1.3.2.8. Дибензил по ТУ 6-09-06-511-75, ч.

21.3.1.3.2.9. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

21.3.1.3.2.10. Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а. (допустимо ч.).

21.3.1.3.2.11. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, х.ч., или калия гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а.

21.3.1.3.2.12. Натрий сернокислый (сульфат натрия) безводный по ГОСТ 4166-76, ч.д.а. (допустимо ч.).

21.3.1.3.2.13. Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

21.3.1.3.2.14. Натрий сернистоокислый (сульфит натрия) по ГОСТ 195-77, ч.д.а.

21.3.1.3.2.15. Натрий углекислый безводный (карбонат натрия) по ГОСТ 83-79, ч.д.а.

21.3.1.3.2.16. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

21.3.1.3.2.17. Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

21.3.1.3.2.18. Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

21.3.1.3.2.19. Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.

21.3.1.3.2.20. Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87.

21.3.1.3.2.21. Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5-6 мм.

21.3.1.3.2.22. Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 21.3.1.3.2.

21.3.1.4. Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации фенолов основано на извлечении их из воды бутилацетатом в присутствии высаливателя, реэкстракции фенолов щелочью, ацилировании уксусным ангидридом, экстракции ацетильных производных гексаном и последующем газохроматографическом определении на хроматографе, снабженном кварцевой капиллярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором. При анализе проб с концентрацией фенолов более 20 мкг/дм³ стадии экстракции бутилацетатом и реэкстракции раствором щелочи исключаются.

Идентификацию индивидуальных фенолов проводят по временам удерживания. В случае неоднозначной идентификации используют две колонки разной полярности.

Расчет количественного содержания фенолов осуществляют по высотам или площадям их пиков на хроматограмме с использованием внутреннего стандарта.

21.3.1.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

21.3.1.5.2. См. 16.3.5.2.

21.3.1.5.3. См. 15.3.5.3.

21.3.1.5.4. См. 15.3.5.5.

21.3.1.5.5. Работу с препаратами фенолов следует проводить в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной защиты – очков, резиновых перчаток и фартука. При попадании фенолов на кожу, их следует немедленно снять ватным тампоном, обильно смоченным этиловым спиртом, затем тщательно промыть водой с мылом.

21.3.1.5.6. Непригодные к использованию растворы фенолов сливают в канализацию, разбавляя большим объемом воды.

21.3.1.5.7. Сливы органических растворителей собирают в специальную тару и затем регенерируют или утилизируют согласно установленным правилам.

21.3.1.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 3 лет, владеющие техникой газохроматографического анализа и освоившие методику.

21.3.1.7. Требования к условиям измерений

См. 15.3.7.

21.3.1.8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы отбирают в склянки вместимостью 1 дм³ с притертыми стеклянными или завинчивающимися пробками с плотными полиэтиленовыми вкладышами. Экстракция проб должна быть выполнена в течение 4 ч с момента отбора пробы.

При необходимости более длительного хранения пробы консервируют добавлением 1,8 см³ раствора серной кислоты 1:1, 0,5 г сульфата меди и 0,5 г сульфата натрия на 1 дм³ воды. Законсервированные таким образом пробы можно хранить в темном прохладном месте две недели.

Хранение проб в течение 30 дней возможно в виде бутилацетатных экстрактов во флаконах с завинчивающимися пробками с плотным полиэтиленовым вкладышем или колбах с притертыми пробками вместимостью 50 см³. Хранить экстракты следует в холодильнике.

21.3.1.9. Подготовка к выполнению измерений

21.3.1.9.1. Приготовление растворов и реактивов

21.3.1.9.1.1. Раствор серной кислоты, 1:1

К 250 см³ дистиллированной воды в термостойком стакане вместимостью 1000 см³ осторожно при непрерывном перемешивании прибавляют 250 см³ концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствор переносят в толстостенную склянку с притертой или полиэтиленовой пробкой.

21.3.1.9.1.2. Раствор гидроксида натрия или калия, 1 моль/дм³

Растворяют 40 г гидроксида натрия или 56 г гидроксида калия в 1 дм³ бидистиллированной воды. Раствор хранят в стеклянной посуде с завинчивающейся полиэтиленовой пробкой не более 1 мес.

21.3.1.9.1.3. Раствор гидроксида натрия или калия, 5 моль/дм³

Растворяют 100 г гидроксида натрия или 140 г гидроксида калия в 480 см³ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

21.3.1.9.1.4. Раствор сульфата меди, 50 г/дм³

Растворяют 10 г сульфата меди (CuSO₄·5H₂O) в 200 см³ дистиллированной воды.

21.3.1.9.1.5. Уксусный ангидрид

Помещают 50 см³ уксусного ангидрида в чистую сухую делительную воронку, добавляют 20 см³ чистого гексана и встряхивают в течение 2 мин. После расслоения фаз уксусный ангидрид (нижний слой) сливают в чистую сухую колбу с хорошо притертой пробкой. Хранят очищенный уксусный ангидрид при комнатной температуре в темном месте не более 10 дней. Уксусный ангидрид следует оберегать от попадания посторонних веществ, особенно воды или раствора щелочи.

21.3.1.9.1.6. Очистка и регенерация растворителей

Степень чистоты растворителей контролируют холостым опытом. Для очистки гексана и хлороформа используют одно-двукратную перегонку в установке с дефлегматором. Очистку и регенерацию бутилацетата и регенерацию хлороформа осуществляют в соответствии с приложением С, разделы С.1 и С (часть 1).

21.3.1.9.1.7. Сульфат натрия, безводный

Сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при 450-500 °С в течение 5-6 ч. Хранят в склянке с притертой пробкой.

21.3.1.9.1.8. Вода бидистиллированная

Для получения бидистиллированной воды в перегонную колбу наливают дистиллированную воду, добавляют 0,1 г перманганата калия на 1 дм³ воды и несколько капель концентрированной серной кислоты. Колбу нагревают, кипятят 15 мин, затем перегоняют. Первую порцию отгона отбрасывают (не менее 50 см³), оставляя после перегонки в колбе около 10 % от первоначального объема дистиллированной воды. Хранят бидистиллированную воду в склянке с притертой стеклянной или завинчивающейся полипропиленовой пробкой.

21.3.1.9.2. Приготовление градуировочных растворов фенолов

21.3.1.9.2.1. Градуировочные растворы фенолов готовят из СО или соответствующих реактивов гарантированной степени чистоты.

Приготовление аттестованных растворов индивидуальных фенолов из СО, содержащих сухие вещества, или реактивов гарантированной степени чистоты проводят согласно приложению В.22. СО, содержащие растворы фенолов в спирте (метаноле, этаноле или изопропаноле), непосредственно используют для приготовления основного раствора смеси фенолов.

21.3.1.9.2.2. Для приготовления основного раствора смеси фенолов с массовой концентрацией каждого соединения 100 мкг/см³ рассчитывают объем аттестованного раствора индивидуального фенола, необходимый для приготовления 50 см³ смеси, по формуле

$$V = \frac{100 \cdot 50}{C \cdot 1000}, \quad (21.47)$$

где V – объем аттестованного раствора индивидуального фенола, см³;

C – массовая концентрация индивидуального фенола в аттестованном растворе, мг/см³.

Рассчитанный объем раствора каждого фенола помещают в одну мерную колбу вместимостью 50 см³, затем доводят до метки ацетоном и перемешивают. Хранят в холодильнике во флаконе с плотно закрывающейся пробкой не более 3 мес.

Поскольку ряд производных фенола имеют одинаковые времена удерживания на тех или иных колонках, следует готовить 2-3 смеси так, чтобы в каждой смеси присутствовали вещества с разными временами удерживания. В таблице 21.19 приведены примерные времена удерживания ряда производных фенола относительно нафталина на колонках с неподвижной фазой SE-54 и HP-1701 и относительно ди-

бензила на колонке с неподвижной фазой ПЭГ 20М, однако для каждой конкретной колонки они должны быть установлены отдельно.

Таблица 21.19

Относительное время удерживания производных фенола по отношению к нафталину на колонках SE-54 и HP-1701 и по отношению к дибензилу на колонке ПЭГ 20М при программировании температуры

Соединение	Относительное время удерживания, с		
	SE-54	HP-1701	ПЭГ 20М
Фенол	-122	-96	-335
2-Метилфенол	-47	-20	-287
3-Метилфенол	-20	-	-259
4-Метилфенол	-15	+9	-253
Нафталин	0	0	-253
2-Хлорфенол	+16	-	-176
2-Этилфенол	+27	-	-241
3-Хлорфенол	+40	-	-164
4-Хлорфенол	+46	+72	-146
2,6-Диметилфенол	+23	+42	-
2,5-Диметилфенол	+50	+47	-218
2,4-Диметилфенол	+55	+75	-140
3,5-Диметилфенол	+74	+88	-186
Гваякол	+75	-	-83
2,3-Диметилфенол	+76	+68	-
4-Этилфенол	+76	+92	-189
3,4-Диметилфенол	+104	+104	-138

21.3.1.9.2.3. Для приготовления градуировочного раствора смеси фенолов с массовой концентрацией каждого соединения $4,0 \text{ мкг/см}^3$ отбирают пипеткой $1,0 \text{ см}^3$ основного раствора смеси фенолов, помещают его в мерную колбу вместимостью 25 см^3 , доводят до метки ацетоном и перемешивают. Хранят в холодильнике в течение недели.

21.3.1.9.3. Приготовление растворов внутренних стандартов (нафталина и дибензила)

21.3.1.9.3.1. Для приготовления основных растворов внутренних стандартов взвешивают в бюксе $0,10 \text{ г}$ нафталина или дибензила с точностью до четвертого знака после запятой. Растворяют навески в ацетоне, количественно переносят их в мерные колбы вместимостью 50 см^3 , доводят ацетоном до метки и перемешивают. Переносят растворы во флаконы с плотными полиэтиленовыми вкладышами и хранят в холодильнике не более 6 мес.

Массовую концентрацию нафталина и дибензила в полученных растворах $C_{\text{ст}}$, мг/см^3 , рассчитывают по формуле

$$C_{\text{ст}} = \frac{m \cdot 1000}{V}, \quad (21.48)$$

где m – навеска нафталина или дибензила, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3 .

21.3.1.9.3.2. Для приготовления промежуточного раствора внутренних стандартов с массовой концентрацией каждого 100 мкг/см^3 по формуле, аналогичной формуле (21.47), рассчитывают объемы основных растворов нафталина и дибензила, которые необходимо взять для приготовления 50 см^3 смеси. Рассчитанные объемы основных растворов нафталина и дибензила помещают в одну мерную колбу вместимостью 50 см^3 , доводят до метки ацетоном и перемешивают. Хранят не более 3 мес. в холодильнике во флаконе с плотно закрывающейся пробкой.

21.3.1.9.3.3. Для приготовления рабочего раствора внутренних стандартов с массовой концентрацией каждого $4,0 \text{ мкг/см}^3$ отбирают пипеткой $1,0 \text{ см}^3$ раствора смеси внутренних стандартов с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 , помещают его в мерную колбу вместимостью 25 см^3 , доводят до метки ацетоном и перемешивают. Хранят в холодильнике в течение недели.

21.3.1.9.4. Приготовление фильтра для очистки воздуха

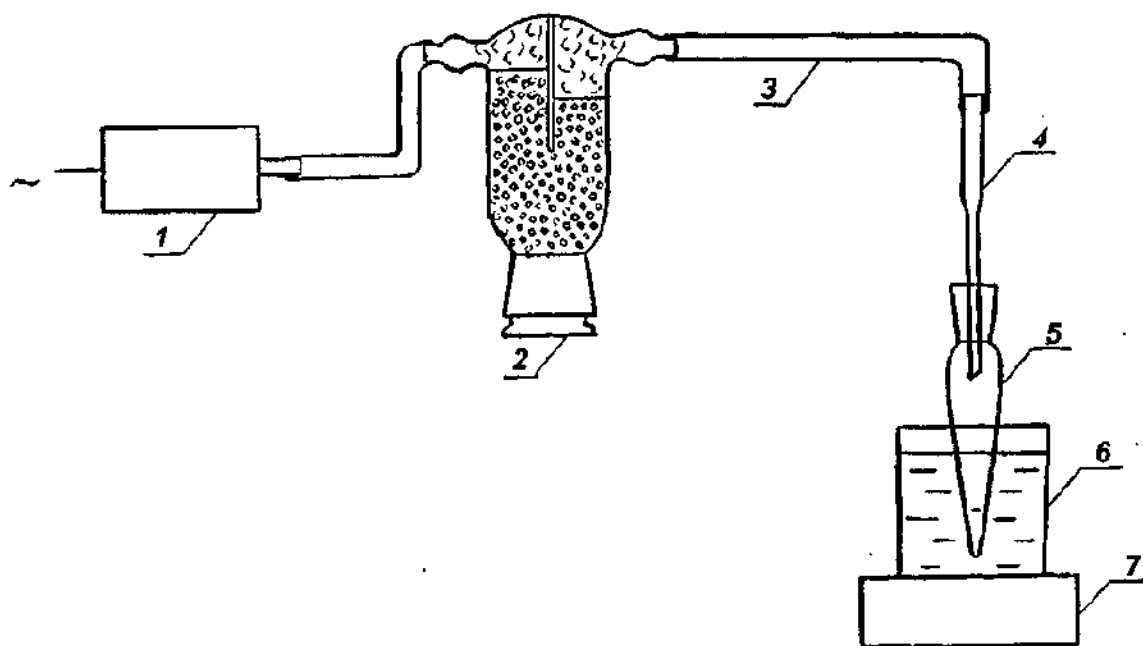
См. 16.3.9.5 и рисунок 21.3.

21.3.1.9.5. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа к работе осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации.

Режим работы для определения фенолов устанавливают следующий:

- температура испарителя..... 250°C ;
- температура детектора..... 280°C ;
- температура колонки 50°C в течение 2 мин., затем программирование температуры со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ до 260°C при работе с колонкой SE-54 и до 220°C при работе с колонкой ПЭГ-20М с последующей изотермой при 220°C в течение 5 мин;
- расход газа-носителя (водорода) через колонку от 1,6 до $1,8 \text{ см}^3/\text{мин}$;
- деление потока 1:8-1:10;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца).....от 600 до 800 мм/ч .



1 – микрокомпрессор; 2 – фильтр с активным углем; 3 – силиконовая соединительная трубка; 4 – капилляр; 5 – микропробирка или виала; 6 – песчаная или водяная баня; 7 – нагреватель (электроплитка).

Рис. 21.3. Схема установки для упаривания экстрактов

21.3.1.9.6. Выполнение холостого опыта

Перед анализом проб природной воды следует проверить чистоту используемых растворов и реактивов. Для этого берут $0,80 \text{ дм}^3$ бидистиллированной воды и проводят с ней все операции, описанные в разделе 21.3.1.10. Количество внутреннего стандарта при выполнении холостого опыта составляет от 1,0 до 2,0 мкг, объем хроматографируемого экстракта – от 50 до 70 мм^3 .

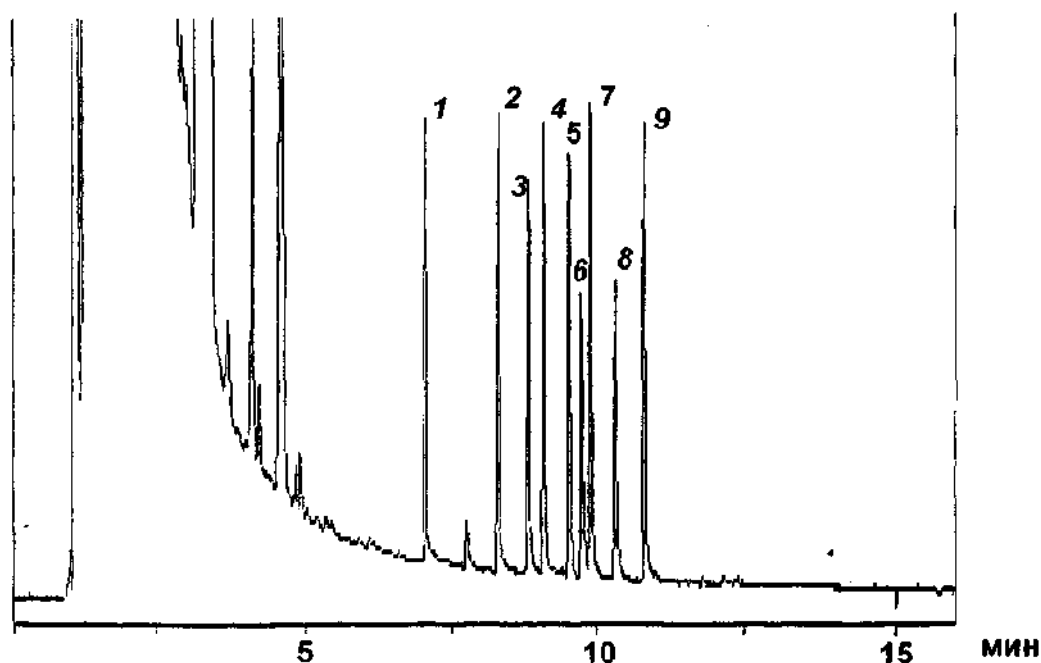
Если на хроматограмме холостой пробы отсутствуют пики, совпадающие по времени выхода с определяемыми фенолами, то все растворы и реактивы могут использоваться для анализа. В противном случае следует выяснить, какой из реактивов вносит загрязнение, и очистить или заменить его.

21.3.1.9.7. Определение времени удерживания и коэффициентов пересчета индивидуальных фенолов по отношению к внутреннему стандарту

Для определения времен удерживания и коэффициентов пересчета в делительную воронку вместимостью 100 см^3 помещают 50 см^3 раствора гидроксида натрия или калия, 1 моль/дм^3 , добавляют $1,0 \text{ см}^3$

градуировочного раствора смеси фенолов, приливают 5 см³ гексана и встряхивают содержимое воронки в течение 30 с. После расслоения переносят водную фазу в другую воронку, добавляют 1,0 см³ рабочего раствора внутренних стандартов (нафталина и дибензила), 3,5 см³ уксусного ангидрида и далее проводят все операции по извлечению ацетатов фенолов и обработке экстракта в соответствии с 21.3.1.10.1.3-21.3.1.10.1.4.

На рисунках 21.4-21.8 приведены хроматограммы смесей ацетатов фенолов, полученные на колонках с неподвижными фазами разной полярности.



1 – фенол; **2** – 2-метилфенол; **3** – 4-метилфенол; **4** – нафталин; **5** – 2-этилфенол;
6 – 3-хлорфенол; **7** – 2,5-диметилфенол; **8** – гваякол; **9** – 3,4-диметилфенол

**Рис. 21.4. Хроматограмма ацетильных производных фенолов
на колонке с неподвижной фазой SE-54**

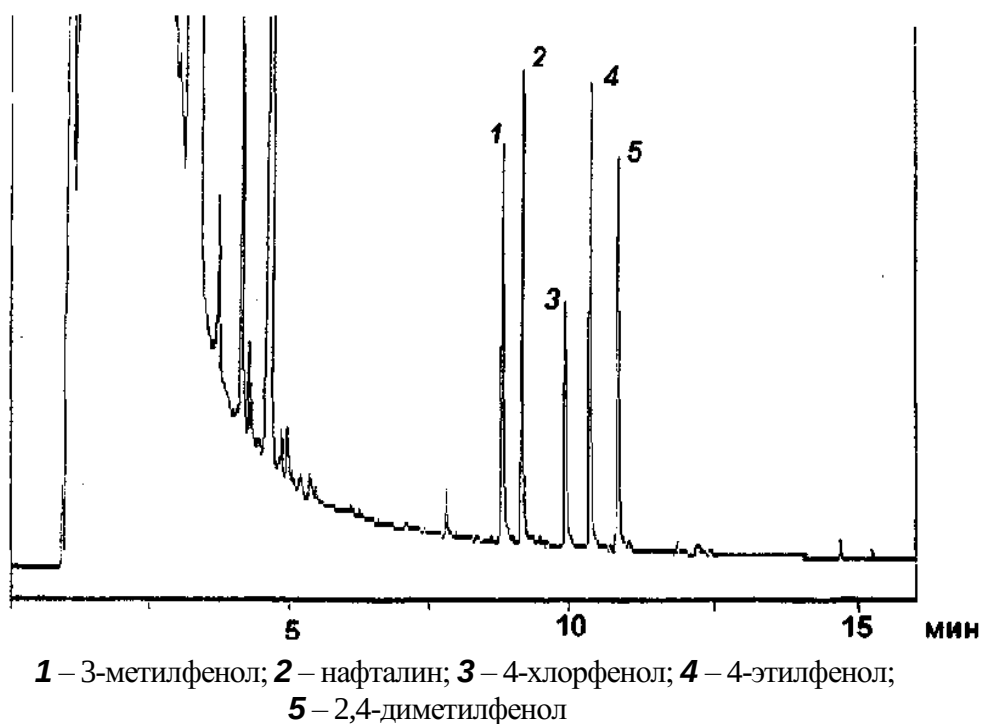


Рис. 21.5. Хроматограмма ацетильных производных фенолов на колонке с неподвижной фазой SE-54

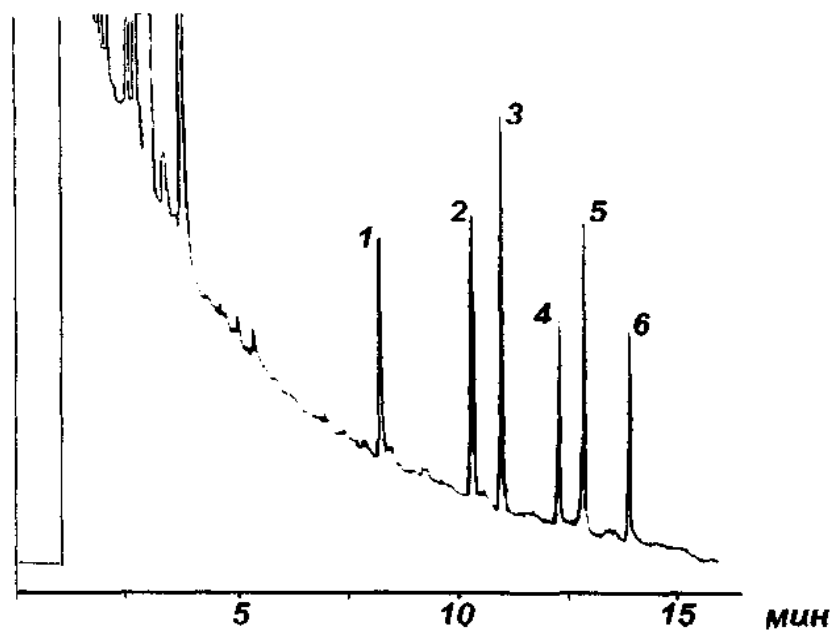
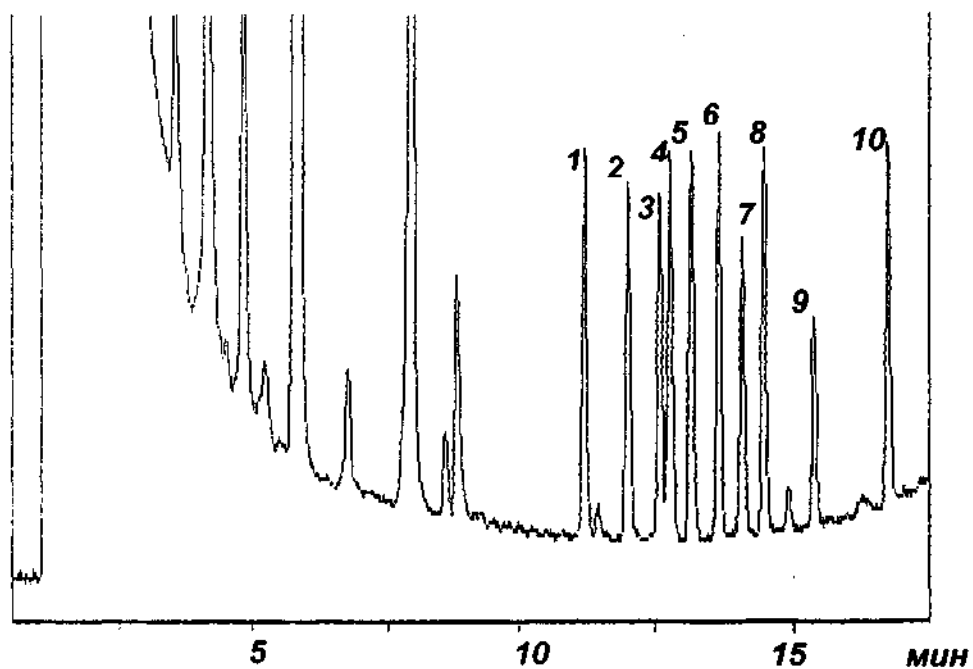
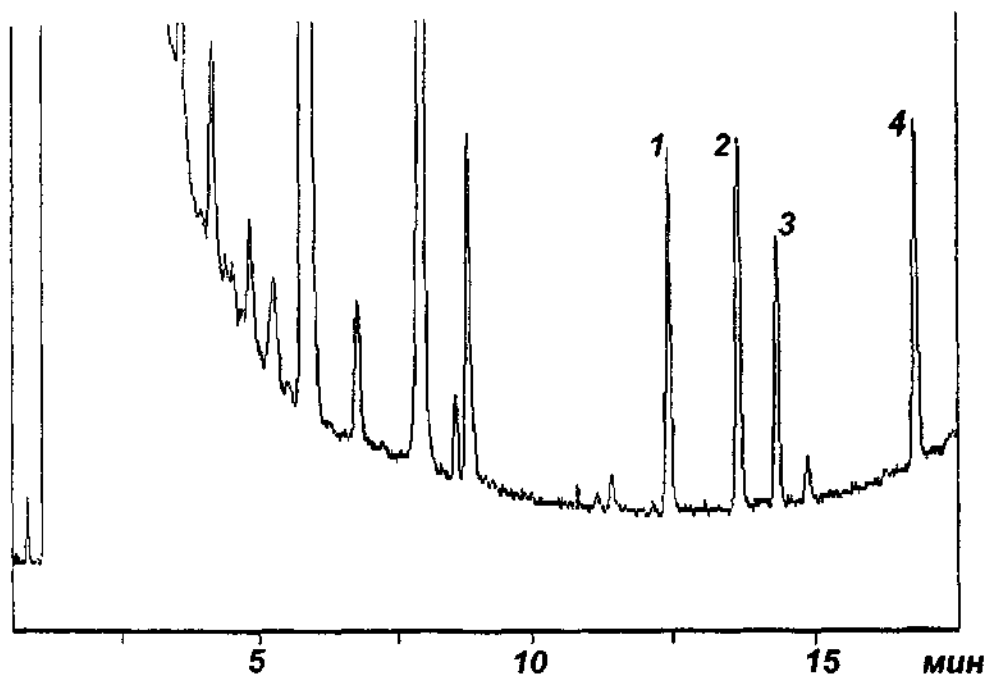


Рис. 21.6. Хроматограмма ацетильных производных фенолов на колонке с неподвижной фазой HP-1701



1 – фенол; **2** – 2-метилфенол; **3** – 4-метилфенол; **4** – 2-этилфенол; **5** – 2,5-диметилфенол;
6 – 4-этилфенол; **7** – 3-хлорфенол; **8** – 2,4-диметилфенол; **9** – гваякол; **10** – дибензил

Рис. 21.7. Хроматограмма ацетильных производных фенолов на колонке с неподвижной фазой ПЭГ 20М



1 – 3-метилфенол; **2** – 3,5-диметилфенол; **3** – 4-хлорфенол; **4** – дибензил

Рис. 21.8. Хроматограмма ацетильных производных фенолов на колонке с неподвижной фазой ПЭГ 20М

При проведении расчетов используют высоты или площади пиков. Для вычисления коэффициентов пересчета фенолов по отношению к внутреннему стандарту высоту или площадь пика каждого соединения на хроматограмме градуировочного раствора смеси фенолов следует разделить на высоту или площадь пика нафталина или дибензила на этой же хроматограмме:

$$k_{\text{фх}} = \frac{h_{\text{фх}}}{h_{\text{вс}}} \quad (21.49)$$

или

$$k_{\text{фх}} = \frac{S_{\text{фх}}}{S_{\text{вс}}}, \quad (21.50)$$

где $k_{\text{фх}}$ – коэффициент пересчета конкретного фенола по отношению к нафталину (дибензилу);

$h_{\text{фх}}(S_{\text{фх}})$ – высота (площадь) пика фенола;

$h_{\text{вс}}(S_{\text{вс}})$ – высота (площадь) пика нафталина или дибензила.

Проверку коэффициентов пересчета и времен удерживания следует проводить не реже одного раза в неделю.

21.3.1.10. Порядок выполнения измерений

21.3.1.10.1. Выполнение измерений при массовой концентрации фенолов 20 мкг/дм³ и менее

21.3.1.10.1.1. В делительную воронку вместимостью 1000 см³ помещают цилиндром 800 см³ анализируемой воды и добавляют 40 г хлорида натрия, всыпая его через воронку с широким отростком. Отмеривать хлорид натрия удобно с помощью мензурки вместимостью 50-100 см³. Объем, соответствующий 40 г хлорида натрия, определяют для каждой новой партии соли. Добавляют 1,5 см³ раствора серной кислоты 1:1 (в том случае, когда анализируют законсервированную пробу, серную кислоту не добавляют), 50 см³ бутилацетата и экстрагируют фенолы в течение 3 мин. После расслоения фаз водный слой отбрасывают почти полностью, круговыми движениями несколько раз перемешивают экстракт, дают еще несколько минут отстояться и как можно полнее удаляют воду.

При необходимости на этой стадии в проведении анализа может быть сделан перерыв. В этом случае экстракты помещают во флаконы или колбы с притертой пробкой вместимостью 50 см³ и хранят в холодильнике.

21.3.1.10.1.2. Бутилацетатный экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3 , добавляют 50 см^3 раствора гидроксида натрия или калия, 1 моль/дм^3 , и экстрагируют фенолы в течение 1,5 мин. Дают возможность фазам расслоиться, нижний водный слой переносят в делительную воронку вместимостью 100 см^3 , приливают к нему 5 см^3 гексана и встряхивают в течение 0,5 мин. После отстаивания переносят водный слой в другую воронку вместимостью 100 см^3 , добавляют от 0,25 до $2,5\text{ см}^3$ рабочего раствора внутреннего стандарта в зависимости от предполагаемого содержания в ней фенолов. Как правило, для природных вод наиболее подходящей является добавка $0,5\text{ см}^3$ раствора нафталина и дибензила ($2,0\text{ мкг}$).

21.3.1.10.1.3. Цилиндром вместимостью 10 см^3 приливают $3,5\text{ см}^3$ уксусного ангидрида, перемешивают, добавляют 15 см^3 гексана, закрывают воронку пробкой, встряхивают ее и, перевернув пробкой вниз, открывают кран, чтобы сбросить избыточное давление паров гексана. Повторяют этот прием еще два-три раза, затем экстрагируют ацетаты фенолов в течение 2 мин.

После отстаивания в течение 10 мин удаляют прозрачный водный слой. Если гексановый экстракт эмульгирован, после удаления водного слоя экстракт несколько раз перемешивают плавными круговыми движениями и дают возможность еще отстояться несколько минут. После этого водную фазу удаляют как можно полнее, а гексановый экстракт переносят в сухой стакан вместимостью 50 см^3 . В делительную воронку добавляют 3-5 см^3 гексана и ополаскивают воронку.

21.3.1.10.1.4. К экстракту в стакане добавляют понемногу безводный сульфат натрия, перемешивая его стеклянной палочкой, до полного осветления экстракта. Прозрачный экстракт переносят в коническую градуированную микропробирку (см. рисунок 21.2) или виалу с коническим дном, предварительно сполоснув их гексаном. Упаривают экстракт при нагревании ($60-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) на песчаной или водяной бане (см. рисунок 21.3) под струей очищенного воздуха, продуваемого микрокомпрессором через угольный фильтр. Экстракт переносят в микропробирку или виалу частями, по мере упаривания. Во избежание потерь экстракта переносить экстракт следует осторожно, по палочке. После переноса всего экстракта в стакан с сульфатом натрия приливают гексан, использованный для ополаскивания воронки, и промывают сульфат натрия, тщательно перемешивая его палочкой. Эту порцию гексана также переносят в микропробирку или виалу с экстрактом и вновь упаривают до необходимого объема, который зависит от содержания фенолов. При содержании фенолов в анализи-

руемой пробе менее 2,0 мкг ориентировочный объем экстракта от 50 мм³ до 70 мм³, 2-10 мкг – 100 мм³, более 10 мкг – от 150 до 200 мм³.

21.3.1.10.1.5. При анализе сильно загрязненных природных и сточных вод, а также вод, образующих очень стойкую эмульсию при экстракции бутилацетатом, следует проводить предварительную очистку водной пробы экстракцией хлороформом. Для этого к пробе воды после добавления хлорида натрия приливают 16 см³ раствора гидроксида натрия или калия, 5 моль/дм³, 50 см³ хлороформа и экстрагируют пробу в течение 2 мин. Если анализируемая проба была законсервирована, перед промыванием хлороформом следует добавить 23 см³ раствора гидроксида натрия или калия, 5 моль/дм³. После расслоения фаз удаляют хлороформ, добавляют 6,0 см³ серной кислоты 1:1 и далее продолжают определение как описано в 21.3.1.10.1.1-21.3.1.10.1.4.

При очистке минерализованных проб на границе раздела фаз может образоваться объемный осадок гидроксидов металлов, затрудняющий отделение хлороформа. В этом случае отделяют хлороформ до границы осадка, затем приливают 4 см³ раствора серной кислоты и осторожно перемешивают пробу, не переворачивая и не встряхивая воронку. Отслоившийся хлороформ быстро удаляют, после этого приливают остальное количество раствора серной кислоты.

21.3.1.10.2. Выполнение измерений при массовой концентрации фенолов более 20 мкг/дм³

Помещают 50 см³ анализируемой воды в делительную воронку вместимостью 100 см³, добавляют 0,5 см³ раствора сульфата меди, 50 г/дм³, перемешивают, приливают 5 см³ раствора гидроксида натрия или калия, 5 моль/дм³, 10 см³ гексана и экстрагируют пробу в течение 1 мин. После расслоения фаз водный слой переносят в другую воронку, добавляют раствор внутреннего стандарта (2 мкг или более в зависимости от предполагаемого содержания фенолов в пробе), 1,8 см³ уксусного ангидрида и далее проводят все операции в соответствии с 21.3.1.10.1.2-21.3.1.10.1.3.

В том случае, когда анализируют законсервированную пробу, раствор сульфата меди не добавляют.

21.3.1.10.3. Хроматографирование экстрактов

Устанавливают условия хроматографирования в соответствии с 21.3.1.9.5. Вводят в испаритель хроматографа 2-3 мм³ гексанового экстракта, записывают хроматограмму. Повторяют измерения 2-3 раза.

Идентификацию фенолов осуществляют сравнением времени удерживания ацетатов фенолов относительно внутреннего стандарта на хроматограмме градуировочного раствора смеси фенолов и анализируемой пробы. Если на хроматограмме пробы имеются пики, соответствующие по времени удерживания ацетату фенола или его производных, особенно при появлении пиков, соответствующих веществам с одинаковыми временами удерживания, либо при анализе загрязненных проб, где возможно наложение пиков посторонних веществ, следует проверить корректность идентификации хроматографированием пробы на полярной колонке (ПЭГ 20М).

Фенолы можно считать идентифицированными только в том случае, если соответствующие им пики выходят на обеих колонках, в противном случае делают вывод об отсутствии того или иного фенола в пробе.

При анализе однотипных проб, состав которых не подвергается резким изменениям, либо когда известно заранее, какие из фенолов могут содержаться в пробе, идентификация с использованием полярной колонки не является обязательной для каждой пробы, а может быть проведена для одной-двух проб из однотипной серии.

21.3.1.11. Обработка результатов измерений

Для расчета используют хроматограммы, полученные на колонке с неподвижной фазой SE-54 или аналогичной, однако в том случае, когда в пробе имеются соединения, времена удерживания которых на этой колонке совпадают, для расчета используют также результаты, полученные на колонке с фазой ПЭГ 20М.

Рассчитывают массовую концентрацию каждого фенола X , мкг/дм³, по формулам

$$X = \frac{h_{\text{фх}} \cdot q_{\text{вс}} \cdot 1000}{h_{\text{вс}} \cdot R_x \cdot V \cdot k_{\text{фх}}} \quad (21.51)$$

или

$$X = \frac{S_{\text{фх}} \cdot q_{\text{вс}} \cdot 1000}{S_{\text{вс}} \cdot R_x \cdot V \cdot k_{\text{фх}}}, \quad (21.52)$$

где $h_{\text{фх}}$ — высота пика определяемого фенола;

$S_{\text{фх}}$ — площадь пика определяемого фенола;

$h_{\text{вс}}$ — высота пика внутреннего стандарта (нафталина или дибензила);

$S_{\text{вс}}$ — площадь пика внутреннего стандарта (нафталина или дибензила);

$q_{\text{вс}}$ – количество внутреннего стандарта (нафталина или дибензила), добавленное в пробу, мкг;

R_x – степень извлечения фенолов из воды при объеме пробы 800 см³ (таблица 21.20); при объеме пробы 50 см³ $R_x = 1$;

V – объем пробы воды, взятый для анализа, см³;

$k_{\text{фх}}$ – коэффициент пересчета определяемого фенола по отношению к внутреннему стандарту.

Отношение высот и площадей пиков ацетатов фенолов к нафталину и дибензилу при использовании колонки хорошего качества линейно в достаточно широких пределах.

Таблица 21.20

Степень извлечения фенолов из воды при объеме пробы 800 см³

Соединение	Степень извлечения	Соединение	Степень извлечения	Соединение	Степень извлечения
Фенол	0,83	4-Хлорфенол	1,00	2,5-Диметилфенол	0,77
2-Метилфенол	0,84	2-Этилфенол	0,71	2,6-Диметилфенол	0,74
3-Метилфенол	0,87	3-Этилфенол	0,73	3,4-Диметилфенол	0,78
4-Метилфенол	0,85	4-Этилфенол	0,70	3,5-Диметилфенол	0,79
2-Хлорфенол	1,00	2,3-Диметилфенол	0,72	Гваякол	0,69
3-Хлорфенол	0,98	2,4-Диметилфенол	0,75	-	-

21.3.1.12. Оформление результатов измерений

21.3.1.12.1. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{)}, \quad (21.53)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации определяемого фенола (см. таблицы 21.17 и 21.18).

21.3.1.12.2. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

21.3.1.13. Контроль точности результатов измерений

21.3.1.13.1. Общие положения

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

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

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

21.3.1.13.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

21.3.1.13.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

21.3.1.13.2.1. Оперативный контроль процедуры выполнения измерений проводят с использованием рабочих проб природной или очищенной сточной воды, законсервированных в соответствии с разделом 21.3.1.8. В качестве добавок используют градуировочный раствор фенолов с массовой концентрацией $4,0 \text{ мкг/см}^3$.

21.3.1.13.2.2. См. 2.5.2.5, часть 1.

21.3.1.14. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

21.3.2. РД 52.24.507. Массовая концентрация ди- и полихлорфенолов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом

21.3.2.1. Область применения

21.3.2.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов в диапазоне от $0,20$ до $8,0 \text{ мкг/дм}^3$, 3,4-, 3,5-дихлорфенолов в диапазоне от $0,30$ до $12,0 \text{ мкг/дм}^3$, три-, тетра- и пентахлорфенолов (далее – полихлорфенолы) в диапазоне от $0,05$ до $2,00 \text{ мкг/дм}^3$ в пробах природных и очищенных сточных вод газохроматографическим методом.

21.3.2.1.2. Допускается выполнение измерений в пробах с массовой концентрацией ди- и полихлорфенолов, превышающей приведенные в 21.3.2.1.1. верхние границы диапазонов, при соответствующем уменьшении объема водной пробы или степени концентрирования гексанового экстракта, подвергаемого газохроматографическому анализу.

21.3.2.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

21.3.2.1.4. При наличии соответствующих стандартных образцов или препаратов гарантированной чистоты с помощью данной методики могут быть определены ди- и полихлорпроизводные метилфенолов, этилфенолов и диметилфенолов, а также ди- и полибромпроизводные фенола.

21.3.2.2. Приписанные характеристики погрешности измерения

21.3.2.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий выполнения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 21.21.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов свыше $8,0 \text{ мкг/дм}^3$, 3,4-, 3,5-дихлорфенолов свыше $12,0 \text{ мкг/дм}^3$ и полихлорфенолов свыше $2,00 \text{ мкг/дм}^3$ при соответствующем изменении объема водной пробы или гексанового экстракта погрешность измерения не превышает значений, рассчитанных по зависимостям, приведенным в таблице 21.21.

Предел обнаружения дихлорфенолов газохроматографическим методом в виде ацетильных производных составляет $0,1 \text{ мкг/дм}^3$, полихлорфенолов – $0,03 \text{ мкг/дм}^3$.

21.3.2.2.2. См. 15.3.2.2.

21.3.2.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

21.3.2.3.1. Средства измерений и вспомогательные устройства

21.3.2.3.1.1. Хроматограф газовый Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2, Цвет-800 или другой с детектором по захвату электронов (ЭЗД, ДПР, ИРД).

21.3.2.3.1.2. Весы высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более $0,0002 \text{ г}$.

21.3.2.3.1.3. Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ 53228-2008, максимальная нагрузка не более 500 г, дискретность отсчета $0,001 \text{ г}$.

Таблица 21.21

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Соединение	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-Дихлорфенолы	От 0,20 до 1,2 включ. Св.1,2 до 8,0 включ.	$0,02+0,06 \cdot X$ $0,09 \cdot X$	$0,03+0,08 \cdot X$ $0,11 \cdot X$	$0,02+0,07 \cdot X$ $0,08 \cdot X$	$0,06+0,17 \cdot X$ $0,23 \cdot X$
3,4-, 3,5-Дихлорфенолы	От 0,30 до 1,8 включ. Св.1,8 до 12 включ.	$0,03+0,09 \cdot X$ $0,09 \cdot X$	$0,04+0,12 \cdot X$ $0,11 \cdot X$	$0,03+0,08 \cdot X$ $0,08 \cdot X$	$0,09+0,25 \cdot X$ $0,23 \cdot X$
Трихлорфенолы	От 0,05 до 2,0 включ.	$0,08 \cdot X$	$0,10 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,22 \cdot X$
Тетра- и пентахлорфенолы	От 0,05 до 2,0 включ.	$0,01+0,06 \cdot X$	$0,02+0,08 \cdot X$	$0,08 \cdot X$	$0,03+0,18 \cdot X$

21.3.2.3.1.4. рН-метр лабораторный любого типа, снабженный измерительным и вспомогательным электродами.

21.3.2.3.1.5. Государственный стандартный образец (ГСО) состава 2,4-дихлорфенола ГСО 7198-95; 2,4,6-трихлорфенола ГСО 7103-94; пентахлорфенола ГСО 7102-94, гексахлорбензола ГСО 7495-98.

21.3.2.3.1.6. Термометр лабораторный по ТУ 25-2021.007-88 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23, длиной нижней части термометра 60 мм, диапазоном измерения температур от 0 °С до 150 °С и ценой деления шкалы не более 1 °С.

21.3.2.3.1.7. Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 вместимостью 10 мм³ – 2 шт.

21.3.2.3.1.8. Секундомер по ТУ 25.1894.003-90 – 1 шт.

21.3.2.3.1.9. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 4 шт.; 50 см³ – 10 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

21.3.2.3.1.10. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 0,5 см³ – 4 шт.; 1 см³ – 10 шт.; 2 см³ – 15 шт.; 5 см³ – 12 шт.

21.3.2.3.1.11. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по

ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 4 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 2 шт.

21.3.2.3.1.12. Микропробирки конические градуированные со стеклянными пробками вместимостью 2-3 см³ или виалы с коническим дном (или микрореакционные сосуды) с завинчивающейся пробкой, имеющей тефлоновую прокладку, вместимостью 1-2 см³ с наименьшей ценой деления 0,1-0,3 см³ (далее V-виалы) производства фирм Supelco или Wheaton (см. рисунок 21.2) – 20 шт.

21.3.2.3.1.13. Колонки кварцевые капиллярные длиной 25-30 м, диаметром 0,32 мм с толщиной плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм с неподвижной фазой неполярной или слабополярной типа SE-30, SE-54 и полярной неподвижной фазой типа ХЕ-60, OV-225 или другие с аналогичными характеристиками (далее – капиллярные колонки), или колонки хроматографические стеклянные с внутренним диаметром 3 мм длиной 2 м, заполненные носителем типа Хроматон NAW-DMCS (NAW-НМКС, N-Super), фракция 0,16-0,20 мм, с 5 % неподвижной фазы типа SE-30, SE-54 и с 5 % неподвижной фазы ХЕ-60, OV-225 или другими с аналогичными характеристиками (далее – набивные колонки).

21.3.2.3.1.14. Колбы типа Кн исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 14/23 и пришлифованной пробкой по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 25 см³ – 10 шт.; 50 см³ – 10 шт.

21.3.2.3.1.15. Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 7 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 4 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

21.3.2.3.1.16. Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 10 шт.; 75 мм – 1 шт.

21.3.2.3.1.17. Стаканы, тип В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 25 или 50 см³ – 10 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 2 шт.

21.3.2.3.1.18. Установка из стекла группы ТС для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 с взаимозаменяемым конусом 29/32 вместимостью 1000 см³, дефлегматор длиной не менее 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82.

21.3.2.3.1.19. Установка из стекла для получения бидистиллированной воды (плоскодонная колба типа П, исполнения 1, ТХС с взаимозаменяемым конусом 29/32 вместимостью 1000 см³, насадка типа

Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82.

21.3.2.3.1.20. Выпарительная чашка № 4 или 5 по ГОСТ 9147-80 – 1 шт.

21.3.2.3.1.21. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-19/9 – 10 шт.; СВ-24/10 – 1 шт.; СВ-34/12 – 1 шт.

21.3.2.3.1.22. Пипетки Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 2 шт.

21.3.2.3.1.23. Палочки стеклянные: диаметром 4 мм, длиной 12-15 см – 20 шт.; диаметром 4 или 5 мм, длиной 25 см – 1 шт.

21.3.2.3.1.24. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

21.3.2.3.1.25. Склянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82.

21.3.2.3.1.26. Флаконы с навинчивающимися пробками и полиэтиленовыми вкладышами, номинальной вместимостью 25 и 50 см³ для хранения аттестованных растворов и экстрактов.

21.3.2.3.1.27. Склянки (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 и 1 дм³ с притертыми или завинчивающимися пробками.

21.3.2.3.1.28. Посуда полиэтиленовая для хранения растворов вместимостью 0,5 дм³.

21.3.2.3.1.29. Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

21.3.2.3.1.30. Микрокомпрессор аквариумный любого типа – 1 шт.

21.3.2.3.1.31. Баня водяная.

21.3.2.3.1.32. Баня песчаная.

21.3.2.3.1.33. Плитка электрическая с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

21.3.2.3.1.34. Муфельная печь с регулируемой температурой любого типа.

21.3.2.3.1.35. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

21.3.2.3.1.36. Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 21.3.2.3.1.

21.3.2.3.2. Реактивы и материалы

21.3.2.3.2.1. Индивидуальные образцы ди- и полихлорфенолов гарантированной степени чистоты, импортные (например, производства фирм Supelco, Sigma-Aldrich, Riedel-de Haën): 2,4-дихлорфенол; 2,5-дихлорфенол; 2,3-дихлорфенол; 2,6-дихлорфенол; 3,4-дихлорфенол; 3,5-дихлорфенол; 2,4,6-трихлорфенол; 2,4,5-трихлорфенол; 2,3,5-трихлорфенол; 2,3,6-трихлорфенол; 2,3,4-трихлорфенол; 3,4,5-трихлорфенол; 2,3,5,6-тетрахлорфенол; 2,3,4,5-тетрахлорфенол; 2,3,4,6-тетрахлорфенол; пентахлорфенол с содержанием основного вещества не менее 98 %.

21.3.2.3.2.2. 2,4,6-трибромфенол по ТУ 6-09-08-1244-77, ч. или импортный.

21.3.2.3.2.3. н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х. ч.

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

21.3.2.3.2.5. Тoluол особой чистоты ос.ч 22-5 по ТУ 2632-065-44493179-01 с изм. 1 или толуол по ГОСТ 5789-78, ч.д.а., очищенный перегонкой.

21.3.2.3.2.6. Изопропиловый спирт (2-пропанол) особой чистоты ос.ч 11-5 ОП-1 по ТУ 2632-064-44493179-01 с изм. 1,2 или по ТУ 6-09-402-85, х.ч.

21.3.2.3.2.7. Ангидрид уксусный по ГОСТ 5815-77, ч.д.а.

21.3.2.3.2.8. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

21.3.2.3.2.9. Натрий углекислый безводный (карбонат натрия) по ГОСТ 83-79, ч.д.а.

21.3.2.3.2.10. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, х.ч.

21.3.2.3.2.11. Натрий фосфорнокислый двузамещенный 12-водный (натрия гидрофосфат) по ГОСТ 4172-76, х.ч.

21.3.2.3.2.12. Натрий сернокислый безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

21.3.2.3.2.13. Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

21.3.2.3.2.14. Натрий сернистокислый (сульфит натрия) по ГОСТ 195-77, ч.д.а.

21.3.2.3.2.15. Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

21.3.2.3.2.16. Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

21.3.2.3.2.17. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

21.3.2.3.2.18. Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.

21.3.2.3.2.19. Азот нулевой марки «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный ос.ч. (1 сорт) по ГОСТ 9293-74.

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

21.3.2.3.2.21. Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром от 5 до 6 мм.

21.3.2.3.2.22. Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 21.3.2.3.2.

21.3.2.4. Метод измерения

Выполнение измерений массовой концентрации ди- и полихлорфенолов основано на извлечении их из воды толуолом, реэкстракции из толуола раствором карбоната натрия или буферным раствором с рН 10,7, ацилировании уксусным ангидридом, экстракции ацетильных производных гексаном, либо подкислении реэкстракта и экстракции гексаном неацилированных ди- и полихлорфенолов и количественном их определении с детектором по захвату электронов на капиллярной или набивной колонке.

Идентификацию индивидуальных ди- и полихлорфенолов проводят по временам удерживания. В случае неоднозначной идентификации используют две колонки разной полярности.

Расчет количественного содержания ди- и полихлорфенолов осуществляют по высотам или площадям их пиков на хроматограмме с использованием внутреннего стандарта.

21.3.2.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

21.3.2.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации ди- и полихлорфенолов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

21.3.2.5.2. См. 15.5.5.2.

21.3.2.5.3. См. 15.3.5.3.

21.3.2.5.4. См. 15.3.5.5.

21.3.2.5.5. Работу с сухими препаратами ди- и полихлорфенолов следует проводить в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной защиты – респиратора, резиновых перчаток. При попадании ди- и полихлорфенолов на кожу их следует немедленно снять сухим ватным тампоном, затем протереть ватным тампоном, смоченным изопропиловым спиртом, после чего тщательно промыть водой с мылом.

21.3.2.5.6. Градуировочные растворы и экстракты, содержащие ди- и полихлорфенолы, а также сливы органических растворителей собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам.

21.3.2.5.7. Сливы толуола, не содержащие ди- и полихлорфенолы, допускается собирать в отдельные склянки с этикетками «Слив толуола для регенерации» и регенерировать для повторного использования.

21.3.2.6. Требования к квалификации исполнителей

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 3 лет, владеющие техникой газохроматографического анализа и освоившие методику.

21.3.2.7. Требования к условиям измерений

См. 15.3.7.

21.3.2.8. Подготовка к выполнению измерений

21.3.2.8.1. Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы отбирают в склянки вместимостью 0,25 дм³ с притертыми стеклянными или завинчивающимися пробками с плотными полиэтиленовыми вкладышами. Экстракция проб должна быть выполнена в течение суток с момента отбора пробы.

При необходимости более длительного хранения пробы консервируют, добавляя по 2 см³ раствора серной кислоты, 2 моль/дм³, 10 %-ного раствора сульфата меди и 10 %-ного раствора сульфита натрия. Законсервированные таким образом пробы можно хранить в темном прохладном месте до трех недель.

Хранение проб в течение месяца возможно в виде толуольных экстрактов во флаконах с завинчивающимися пробками с плотным полиэтиленовым вкладышем или колбах с притертыми пробками вместимостью 25 см³. Хранить экстракты следует в темноте.

21.3.2.8.2. Приготовление растворов и реактивов

21.3.2.8.2.1. Раствор серной кислоты, 2 моль/дм³

К 480 см³ дистиллированной воды в термостойком стакане вместимостью 1000 см³ осторожно при непрерывном перемешивании прибавляют 27 см³ концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствор переносят в склянку с притертой или полиэтиленовой пробкой.

21.3.2.8.2.2. Раствор карбоната натрия, 0,15 моль/дм³

Растворяют 7,95 г карбоната натрия в 500 см³ бидистиллированной воды. Раствор хранят в стеклянной посуде с притертой или полиэтиленовой пробкой не более 10 дней.

21.3.2.8.2.3. Раствор гидрофосфата натрия, 0,15 моль/дм³

Переносят 26,85 г Na₂HPO₄·12 H₂O (или эквивалентную массу соли с другим содержанием кристаллизационной воды) в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и после полного растворения соли доводят до метки.

21.3.2.8.2.4. Раствор гидроксида натрия, 0,15 моль/дм³

Растворяют 3,0 г гидроксида натрия в 500 см³ бидистиллированной воды.

21.3.2.8.2.5. Фосфатный буферный раствор, рН 10,7

Фосфатный буферный раствор готовят смешиванием 1 объёма раствора гидроксида натрия с двумя объёмами раствора гидрофосфата натрия с концентрациями 0,15 моль/дм³ каждого. При необходимости величину рН корректируют добавлением соответствующих растворов гидроксида или гидрофосфата натрия до значения в пределах от 10,65 до 10,8. После приготовления фосфатный буферный раствор очищают интенсивным встряхиванием с гексаном из расчета 20 см³ гексана на 500 см³ буферного раствора. После расслоения водный слой сливают в склянку с притертой пробкой и используют в течение

10 дней. По прошествии этого срока оставшийся раствор можно использовать после контроля pH и повторной очистки гексаном.

21.3.2.8.2.6. Уксусный ангидрид

Около 20 см³ уксусного ангидрида помещают в чистую сухую делительную воронку вместимостью 50-100 см³, добавляют 10 см³ гексана и встряхивают в течение 2 мин. После расслоения фаз уксусный ангидрид (нижний слой) сливают в чистую сухую колбу с хорошо притертой пробкой. Хранят очищенный уксусный ангидрид при комнатной температуре в темном месте не более 10 дней. При использовании уксусный ангидрид следует тщательно оберегать от попадания посторонних веществ, особенно воды, раствора карбоната натрия и буферного раствора.

21.3.2.8.2.7. Раствор сульфата меди, 10 %-ный

Растворяют 15 г сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в 85 см³ дистиллированной воды.

21.3.2.8.2.8. Раствор сульфита натрия, 10 %-ный

Растворяют 10 г сульфита натрия в 90 см³ дистиллированной воды. Хранят в темной, плотно закрытой склянке не более месяца.

21.3.2.8.2.9. Очистка растворителей

Для очистки растворителей (гексана, толуола и изопропилового спирта) используют одно- или двукратную перегонку в установке с дефлегматором. Степень чистоты растворителей контролируют холостым опытом.

При регенерации толуола перед перегонкой его промывают раствором карбоната натрия из расчета 100 см³ карбоната на 500 см³ толуола, а затем трижды по 50 см³ бидистиллированной воды.

21.3.2.8.2.10. Сульфат натрия, безводный

Сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при температуре от 450 до 500 °С в течение 6 ч. Хранят в склянке с хорошо притертой пробкой в течение месяца.

21.3.2.8.2.11. Вода бидистиллированная

Для получения бидистиллированной воды в перегонную колбу наливают дистиллированную воду, добавляют от 0,1 до 0,2 г перманганата калия на 1 дм³ воды и несколько капель концентрированной серной кислоты. Колбу нагревают, кипятят 15 мин, затем воду перегоняют. Первую порцию отгона отбрасывают (не менее 50 см³), оставляя после перегонки в колбе около 10 % от первоначального объема дистиллированной воды. Хранят бидистиллированную воду в склянке с притертой стеклянной или закручивающейся полипропиленовой пробкой.

21.3.2.8.3. Приготовление градуировочных растворов

21.3.2.8.3.1. Градуировочные растворы ди- и полихлорфенолов готовят из ГСО или соответствующих реактивов гарантированной степени чистоты.

Приготовление аттестованных растворов индивидуальных ди- и полихлорфенолов из ГСО, содержащих сухие вещества, или реактивов гарантированной степени чистоты проводят согласно приложению В.23.

В качестве растворителя для приготовления растворов применяют чистый изопропиловый спирт.

21.3.2.8.3.2. Для приготовления основного раствора смеси ди- и полихлорфенолов с массовой концентрацией 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов 200 мкг/см³; 3,4-, 3,5-дихлорфенолов – 300 мкг/см³; три-, тетра- и пентахлорфенолов – 50 мкг/см³ рассчитывают объемы аттестованных растворов индивидуальных веществ, необходимые для приготовления 25 см³ смеси, по формуле

$$V = \frac{C_1 \cdot 25}{C_2 \cdot 1000}, \quad (21.54)$$

где V – объем аттестованного раствора индивидуального ди- и полихлорфенола, см³;

C_1 – массовая концентрация ди- и полихлорфенола в основном растворе смеси, мкг/см³;

C_2 – массовая концентрация индивидуального ди- и полихлорфенола в аттестованном растворе, мг/см³.

Рассчитанный объем раствора каждого ди- и полихлорфенола отмеривают градуированными пипетками соответствующей вместимости и помещают в одну мерную колбу вместимостью 25 см³, затем доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Хранят в холодильнике во флаконе с хорошо пришлифованной пробкой или закручивающейся пробкой с герметизирующим вкладышем с тефлоновым покрытием не более 3 мес.

Поскольку некоторые изомеры ди- и полихлорфенолов могут иметь одинаковые времена удерживания на используемой колонке, следует готовить 2 или 3 смеси так, чтобы в каждой смеси присутствовали вещества с разными временами удерживания.

21.3.2.8.3.3. Для приготовления рабочего раствора смеси ди- и полихлорфенолов с массовой концентрацией 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов 8,00 мкг/см³; 3,4-, 3,5-дихлорфенолов 12,0 мкг/см³; три-, тетра- и пентахлорфенолов 2,00 мкг/см³ отбирают 1,00 см³ основного раствора смеси ди- и полихлорфенолов пипеткой вместимо-

стью 1 см³, помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Хранят в холодильнике во флаконе с хорошо пришлифованной пробкой или заворачивающейся пробкой с герметизирующим вкладышем с тефлоновым покрытием не более недели.

21.3.2.8.3.4. Для приготовления градуировочного раствора смеси ди- и полихлорфенолов № 1 с массовой концентрацией 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов 0,80 мкг/см³; 3,4-, 3,5-дихлорфенолов 1,20 мкг/см³; три-, тетра- и пентахлорфенолов 0,20 мкг/см³ градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ отбирают 2,5 см³ рабочего раствора смеси ди- и полихлорфенолов, помещают его в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Хранят в холодильнике не более 2 сут.

21.3.2.8.3.5. Для приготовления градуировочного раствора смеси ди- и полихлорфенолов № 2 с массовой концентрацией 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов 0,40 мкг/см³; 3,4-, 3,5-дихлорфенолов 0,60 мкг/см³; три-, тетра- и пентахлорфенолов 0,10 мкг/см³ градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ отбирают 2,5 см³ рабочего раствора смеси ди- и полихлорфенолов, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Хранят в холодильнике не более 2 сут.

21.3.2.8.4. Приготовление растворов внутреннего стандарта (2,4,6-трибромфенола и гексахлорбензола)

21.3.2.8.4.1. Для приготовления основного раствора внутреннего стандарта взвешивают в бюксе 0,100 г 2,4,6-трибромфенола или гексахлорбензола. Растворяют навеску в изопропиловом спирте, количественно переносят ее в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят изопропиловым спиртом до метки и перемешивают. Переносят раствор во флакон с плотным тефлоновым или полиэтиленовым вкладышем и хранят в холодильнике не более 6 мес.

Массовая концентрация 2,4,6-трибромфенола и гексахлорбензола в полученных растворах составляет 1,00 мг/см³.

21.3.2.8.4.2. Для приготовления промежуточных растворов внутреннего стандарта с массовой концентрацией 2,4,6-трибромфенола или гексахлорбензола 10 мкг/см³ отбирают 0,5 см³ основного раствора с помощью градуированной пипетки вместимостью 1 см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Хранят не более месяца в холодильнике во флаконе с плотно закрывающейся пробкой.

21.3.2.8.4.3. Для приготовления рабочего раствора внутреннего стандарта с массовой концентрацией 2,4,6-трибромфенола 0,10 мкг/см³ градуированной пипеткой вместимостью 0,5 см³ отбирают 0,50 см³ промежуточного раствора внутреннего стандарта с массовой концентрацией 10 мкг/см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Хранят в холодильнике не более 5 сут.

21.3.2.8.4.4. Для приготовления рабочего раствора внутреннего стандарта с массовой концентрацией гексахлорбензола 0,040 мкг/см³ градуированной пипеткой вместимостью 0,5 см³ отбирают 0,20 см³ промежуточного раствора внутреннего стандарта с массовой концентрацией 10 мкг/см³, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Хранят в холодильнике не более 5 сут.

21.3.2.8.5. Приготовление фильтра для очистки воздуха
См. 16.3.9.5 и рисунок 21.3.

21.3.2.8.6. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа к работе осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации.

Режим работы для определения ди- и полихлорфенолов при работе с капиллярной колонкой с фазой типа SE-54 или SE-30 устанавливают следующий:

- температура испарителя.....250 °С;
- температура детектора.....300 °С;
- температура термостата колонок 50 °С в течение 1 мин, затем повышение температуры со скоростью 15 °С/мин до 270 °С и выдержка 2 мин при 270 °С;

- расход газа-носителя (водорода) через колонку от 1,6 до 2,0 см³/мин, деление потока 1:8-1:10.

При работе с набивной колонкой

- температура испарителя.....от 240 до 250 °С;
- температура детектора.....280 °С;
- температура термостата колонок 150 °С – 5 мин, затем повышение температуры со скоростью 15 °С/мин до 240 °С и выдержка при этой температуре в течение 5 мин;

- расход газа-носителя (азота) через колонку от 30 до 40 см³/мин;
- расход азота на поддув детектора – в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа;

- рабочий предел измерений на усилителе – в зависимости от определяемых концентраций;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца) 600 мм/ч.

При идентификации ди- и полихлорфенолов на колонке с полярной фазой типа ХЕ-60, ОV-225 или аналогичной:

- максимальная температура.....230 °С;
- выдержка.....от 5 до 7 мин;
- температура испарителя.....240 °С;
- детектора.....280 °С.

Примечание – Приведенные параметры в каждом конкретном случае могут корректироваться для достижения наилучшего разделения пиков на хроматограмме и наиболее высокой чувствительности измерения.

21.3.2.8.7. Установление градуировочных зависимостей и определение времени удерживания индивидуальных ди- и полихлорфенолов по отношению к внутреннему стандарту

21.3.2.8.7.1. Для установления градуировочных зависимостей с использованием ацилирования готовят градуировочные образцы – экстракты ацетатов ди- и полихлорфенолов с различным их содержанием и одинаковым содержанием внутреннего стандарта. Для этого в делительные воронки вместимостью 50 см³ помещают 20 см³ раствора карбоната натрия, 0,15 моль/дм³, добавляют 1,0 см³ рабочего раствора внутреннего стандарта с массовой концентрацией 2,4,6-трибромфенола 0,10 мкг/см³, добавляют градуировочный раствор смеси ди- и полихлорфенолов в соответствии с таблицей 21.22, приливают от 4 до 5 см³ очищенного гексана и встряхивают содержимое воронки в течение 0,5 мин.

После расслоения переносят водную фазу в другую воронку такой же вместимости, добавляют 0,4 см³ уксусного ангидрида, далее проводят все операции по извлечению ацетатов ди- и полихлорфенолов и обработке экстракта, описанные в 21.3.2.9.1.2 и 21.3.2.9.1.3, и записывают хроматограммы.

21.3.2.8.7.2. При выполнении измерений без ацилирования для приготовления градуировочных образцов в делительные воронки вместимостью 50 см³ помещают 20 см³ фосфатного буферного раствора, приливают градуировочный раствор смеси ди- и полихлорфенолов в соответствии с таблицей 21.22, добавляют от 4 до 5 см³ очищенного гексана и встряхивают содержимое воронки в течение 0,5 мин. После расслоения переносят водную фазу в другую воронку

такой же вместимости, приливают 1,0 см³ рабочего раствора внутреннего стандарта с массовой концентрацией гексахлорбензола 0,040 мкг/см³, добавляют 0,5 см³ раствора серной кислоты (1:4), далее проводят все операции по извлечению ди- и полихлорфенолов и обработке экстракта, описанные в 21.3.2.9.2.2 и 21.3.2.9.2.3, и записывают хроматограммы.

Таблица 21.22

Схема приготовления и состав градуировочных образцов ди- и полихлорфенолов

Номер градуировочного образца	Объем градуировочного раствора смеси ди- и полихлорфенолов, см ³		Содержание ди- и полихлорфенолов в градуировочном образце, мкг		
	№ 2	№ 1	2,3-; 2,4-; 2,5-; 2,6- ди-хлорфенолы	3,4-; 3,5- ди-хлорфенолы	Три-, тетра- и пентахлорфенолы
1	0,20	-	0,080	0,12	0,020
2	0,40	-	0,16	0,24	0,040
3	0,60	-	0,24	0,36	0,060
4	0,80	-	0,32	0,48	0,080
5	1,00	-	0,40	0,60	0,100
6	-	1,0	0,80	1,2	0,20
7	-	1,5	1,2	1,8	0,30
8	-	2,0	1,6	2,4	0,40
9	-	2,5	2,0	3,0	0,50

При хранении в темном прохладном месте полученные экстракты можно использовать в течение месяца. Во время хранения не следует допускать полного испарения гексана, это делает образец непригодным для дальнейшего использования.

Примеры хроматограмм ди- и полихлорфенолов и их ацетатов приведены в приложении L, рисунки L.1 - L.4.

21.3.2.8.7.3. При проведении расчетов используют высоты или площади пиков. Находят отношения $k_{\text{хн}}$ высоты (или площади) пика каждого ди- и полихлорфенола к высоте (или площади) пика внутреннего стандарта на той же хроматограмме:

$$k_{\text{хн}} = \frac{h_{\text{x}}}{h_{\text{в}}}, \quad (21.55)$$

$$k_{\text{хн}} = \frac{S_{\text{x}}}{S_{\text{в}}}, \quad (21.56)$$

где h_{x} – высота пика ди- и полихлорфенола, мм;

$h_{\text{в}}$ – высота пика внутреннего стандарта, мм;

S_{x} – площадь пика ди- и полихлорфенола, мм²;

S_b – площадь пика внутреннего стандарта, мм².

По полученным данным методом наименьших квадратов устанавливают две градуировочные зависимости для каждого ди- и полихлорфенола в координатах: содержание ди- и полихлорфенола в конкретном градуировочном образце (см. таблицу 21.22) – величина $K_{хп}$ для этого же образца. Первую градуировочную зависимость устанавливают по образцам № 1-5, вторую – № 5-9. Допускается устанавливать одну градуировочную зависимость по образцам № 1-5, если концентрация дихлорфенов в анализируемых пробах воды не превышает 2 мкг/дм³, полихлорфенолов – 0,4 мкг/дм³.

Для определения времени удерживания ди- и полихлорфенолов относительно внутреннего стандарта используют градуировочный образец № 5. Проверку времени удерживания осуществляют перед анализом каждой серии проб.

21.3.2.8.7.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики следует проводить не реже одного раза в неделю при ежедневной работе, либо при анализе каждой серии проб при периодической работе на приборе. Для контроля стабильности используют градуировочные образцы по 21.3.2.8.7.1 или 21.3.2.8.7.2 (не менее 2 образцов для каждой градуировочной зависимости). Градуировочную характеристику признают стабильной, если выполняется условие

$$|q_x - q_r| \leq 0,10 \cdot q_r, \quad (21.57)$$

где q_x – результат контрольного измерения содержания ди- и полихлорфенола в образце, мкг;

q_r – приписанное образцу содержание ди- и полихлорфенола, мкг.

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерения с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (21.57), устанавливают новую градуировочную зависимость.

21.3.2.8.8. Холостая проба

Перед анализом проб природной или очищенной сточной воды следует проверить чистоту используемых растворов, реактивов, посуды. Для этого берут 250 см³ бидистиллированной воды и проводят все операции, описанные в разделе 21.3.2.9.

Если на хроматограмме холостой пробы практически отсутствуют пики, совпадающие по времени выхода с определяемыми соединениями (допускается наличие незначительных пиков, высота которых не превышает 3% от высоты внутреннего стандарта), то все растворы и реактивы могут использоваться для анализа. В противном случае следует выяснить, какой из реактивов вносит загрязнение, и очистить или заменить его.

21.3.2.9. Выполнение измерений

21.3.2.9.1. Выделение ди- и полихлорфенолов из воды и концентрирование при выполнении измерений с ацилированием

21.3.2.9.1.1. В делительную воронку вместимостью 500 см³ полностью переносят пробу из склянки, в которую ее поместили после отбора, стенки склянки тщательно ополаскивают дважды по 2-3 см³ ацетона, который присоединяют к пробе. Если проба не была законсервирована, добавляют 2 см³ раствора серной кислоты, 2 моль/дм³, 2 см³ 10%-ного раствора сульфата меди, 1,0 см³ рабочего раствора внутреннего стандарта 2,4,6-трибромфенола (0,10 мкг), 15 см³ толуола и экстрагируют ди- и полихлорфенолы в течение 2 мин. После расслоения фаз водный слой почти полностью переносят в другую воронку вместимостью 500 см³, круговыми движениями несколько раз перемешивают экстракт, дают еще несколько минут отстояться и как можно полнее отделяют воду. Экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³. Воронку, в которой проводили экстракцию, споласкивают 5 см³ толуола и переносят его в воронку с водной пробой. Повторяют экстракцию в течение 1 мин, после расслаивания водную пробу отбрасывают (если при отборе пробы объем ее не был измерен, то предварительно переносят пробу в мерный цилиндр вместимостью 500 см³, измеряют и записывают объем воды с поправкой на добавленные реактивы).

21.3.2.9.1.2. Экстракты объединяют, добавляют 20 см³ раствора карбоната натрия, 0,15 моль/дм³, и реэкстрагируют ди- и полихлорфенолы в течение 1,5 мин. Дают возможность фазам расслоиться, нижний водный слой переносят в делительную воронку вместимостью 50 см³, толуол отбрасывают.

К реэкстракту приливают 5 см³ гексана и встряхивают в течение 0,5 мин. После отстаивания переносят водный слой в другую делительную воронку вместимостью 50 см³, добавляют 0,4 см³ уксусного ангидрида, перемешивают от 10 до 15 с и дают постоять еще 30 с, за-

тем приливают 10 см³ гексана, закрывают воронку пробкой, встряхивают ее и, перевернув пробкой вниз, открывают кран, чтобы сбросить избыточное давление паров гексана. Повторяют этот прием еще два-три раза, затем экстрагируют ацетаты ди- и полихлорфенолов в течение 1,5 мин.

После отстаивания в течение 10-15 минут удаляют прозрачный водный слой. Если гексановый экстракт эмульгирован, после удаления водного слоя экстракт несколько раз перемешивают плавными круговыми движениями и дают возможность еще отстояться несколько минут. После этого водную фазу удаляют как можно полнее, а гексановый экстракт переносят в сухой стакан вместимостью 25 или 50 см³. В делительную воронку добавляют для споласкивания 3 см³ гексана.

21.3.2.9.1.3. К экстракту в стакане добавляют небольшими порциями безводный сульфат натрия, перемешивая стеклянной палочкой, до полного осушения экстракта. Прозрачный экстракт переносят в коническую градуированную микропробирку или V-виалу (рисунок 21.2), предварительно сполоснув их гексаном, и упаривают при температуре от 50 °С до 60 °С на песчаной или водяной бане (рисунок 21.3) под струей очищенного воздуха, продуваемого микрокомпрессором через угольный фильтр.

Экстракт переносят в микропробирку (V-виалу) частями, по мере упаривания. После переноса всего экстракта в стакан с сульфатом натрия приливают гексан, использованный для споласкивания воронки, и промывают сульфат натрия, тщательно перемешивая его палочкой. Эту порцию гексана также переносят в микропробирку или V-виалу с экстрактом и упаривают содержимое до объема примерно 0,2 см³.

21.3.2.9.2. Выделение ди- и полихлорфенолов из воды и концентрирование при выполнении измерений без ацилирования

21.3.2.9.2.1. Выполняют экстракцию ди- и полихлорфенолов из воды согласно 21.3.2.9.1.1, но не добавляя раствор 2,4,6-трибромфенола. К объединенному экстракту приливают 20 см³ фосфатного буферного раствора и реэкстрагируют ди- и полихлорфенолы в течение 2 мин. Дают возможность фазам расслоиться, нижний водный слой переносят в делительную воронку вместимостью 50 см³, толуол отбрасывают.

21.3.2.9.2.2. К реэкстракту приливают 5 см³ гексана и встряхивают воронку в течение 0,5 мин. После отстаивания переносят водный слой во вторую воронку вместимостью 50 см³, гексан отбрасывают. В

воронку с водным раствором приливают 1,0 см³ рабочего раствора внутреннего стандарта гексахлорбензола (0,040 мкг), добавляют 0,5 см³ раствора серной кислоты (1:4), тщательно перемешивают круговыми движениями, затем приливают 10 см³ гексана и экстрагируют ди- и полихлорфенолы в течение 3 мин.

После расслоения фаз прозрачный водный слой возвращают в первую воронку вместимостью 50 см³. Если гексановый экстракт эмульгирован, после удаления водного слоя экстракт несколько раз перемешивают плавными круговыми движениями и дают возможность еще отстояться несколько минут. После этого отделившуюся воду присоединяют к основной порции, а гексановый экстракт переносят в сухой стакан вместимостью 25 или 50 см³. Ополаскивают делительную воронку 5 см³ гексана, переносят его в воронку с водным раствором и повторяют экстракцию в течение 2 мин. После отстаивания водный слой отбрасывают, а гексановые экстракты объединяют в стакане. В воронку, где проводилась повторная экстракция, приливают 3 см³ гексана и ополаскивают ее.

21.3.2.9.2.3. К экстракту в стакане добавляют небольшими порциями безводный сульфат натрия, перемешивая стеклянной палочкой, до полного осушения экстракта. Прозрачный экстракт переносят в коническую градуированную микропробирку или V-виалу (рисунок 21.2), предварительно сполоснув их гексаном, и упаривают при температуре от 50 °С до 60 °С на песчаной или водяной бане (рисунок 21.3) под струей очищенного воздуха, продуваемого микрокомпрессором через угольный фильтр.

Экстракт переносят в микропробирку (V-виалу) частями, по мере упаривания. После переноса всего экстракта в стакан с сульфатом натрия приливают гексан, использованный для споласкивания воронки, и промывают сульфат натрия, тщательно перемешивая его палочкой. Эту порцию гексана также переносят в микропробирку или V-виалу с экстрактом и упаривают содержимое до объема примерно 0,1-0,2 см³.

21.3.2.9.3. Хроматографирование экстрактов

Устанавливают условия хроматографирования в соответствии с 21.3.2.8.6. Вводят в испаритель хроматографа гексановый экстракт (2 мм³ при работе с капиллярной колонкой и 5 мм³ при работе с набивной колонкой), записывают хроматограмму. Повторяют измерения 2-3 раза.

В приложении L (рисунки L.5 и L.6) приведены в качестве примера хроматограммы экстракта речной воды без добавки и с добав-

кой ди- и полихлорфенолов при выполнении измерений с ацилированием.

Идентификацию ди- и полихлорфенолов осуществляют сравнением времени удерживания относительно внутреннего стандарта на хроматограмме градуировочного образца ди- и полихлорфенолов или их ацетатов и анализируемой пробы. Если на хроматограмме пробы имеются пики, соответствующие по времени удерживания ди- и полихлорфенолам или их ацетатам, особенно при появлении пиков, соответствующих веществам с одинаковыми временами удерживания, либо при анализе сильно загрязненных проб, где возможно наложение пиков посторонних веществ, следует проверить корректность идентификации хроматографированием пробы на колонке с более полярной фазой. Следует иметь в виду, что некоторые изомеры трудно разделить на любой фазе, например, 2,4- и 2,5-дихлорфенолы. Соединение можно считать идентифицированным только в том случае, если соответствующий ему пик выходит на обеих колонках, в противном случае делают вывод об отсутствии данного соединения в пробе.

При анализе однотипных проб, состав которых не подвергается резким изменениям, либо когда известно заранее, какие из ди- и полихлорфенолов могут содержаться в пробе, идентификация с использованием полярной колонки не является обязательной для каждой пробы, а может быть проведена для одной-двух проб из однотипной серии.

Мешающее влияние посторонних веществ в основном устраняется при выполнении операций, предусмотренных методикой, лишь при анализе сильно загрязненных вод могут появиться дополнительные пики на хроматограммах, затрудняющие идентификацию и расчет количественного содержания ди- и полихлорфенолов. Для устранения таких помех достаточно использовать дополнительную идентификацию определяемых соединений на колонке с полярной фазой.

Примечание – при анализе с ацилированием очищенных сточных вод, в которых вероятно присутствие соединений брома, либо природных вод, загрязняемых такими сточными водами, следует удостовериться в отсутствии 2,4,6-трибромфенола в анализируемой воде, либо использовать в качестве внутреннего стандарта гексахлорбензол. В этом случае внутренний стандарт добавляют в реэкстракт перед добавлением уксусного ангидрида.

21.3.2.10. Вычисление результатов измерений

21.3.2.10.1. Для расчета используют хроматограммы, полученные

на колонке с неполярной фазой (SE-54, SE-30 или аналогичными), однако в том случае, когда в пробе имеются соединения, времена удерживания которых на этих фазах совпадают, для расчета используют также результаты, полученные на колонке с полярной фазой.

Находят отношения высот (площадей) пиков ди- и полихлорфенолов на хроматограмме к высоте (площади) пика внутреннего стандарта на этой же хроматограмме. Если это отношение составляет менее 0,2, массовую концентрацию каждого ди- и полихлорфенола X , мкг/дм³, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формулам

$$X = \frac{h_x \cdot q_{x1}}{h_b \cdot b_x \cdot V \cdot k_{x1}} \quad (21.58)$$

или

$$X = \frac{S_x \cdot q_{x1}}{S_b \cdot b_x \cdot V \cdot k_{x1}}, \quad (21.59)$$

где q_{x1} – содержание ди- и полихлорфенола в аликвоте пробы, найденное по градуировочной зависимости, мкг;

b_x – коэффициент, учитывающий потери ди- и полихлорфенолов в процессе анализа (таблица 21.23);

V – объем пробы воды, взятый для анализа, дм³;

K_{x1} – отношение высоты (площади) пика определяемого ди- и полихлорфенола к высоте (площади) пика внутреннего стандарта в градуировочном образце № 1 (см. 21.3.2.8.7).

Таблица 21.23

Коэффициенты, учитывающие потери ди- и полихлорфенолов в процессе анализа

Соединение	Коэффициент b_x	
	Выполнение измерений с ацилированием	Выполнение измерений без ацилирования
2,3-, 2,5-Дихлорфенолы	1,0	0,80
2,4-, 2,6-Дихлорфенолы	1,0	0,90
3,5-Дихлорфенол	0,95	0,70
3,4-Дихлорфенол	0,90	0,50
2,4,6-, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,4,5-Трихлорфенолы	1,0	0,90
2,3,6-Трихлорфенол	1,0	1,0
3,4,5-Трихлорфенол	0,95	0,70
2,3,4,5-Тетрахлорфенол	0,95	1,0
2,3,5,6-, 2,3,4,6-Тетрахлорфенолы	1,0	0,90
Пентахлорфенолы	1,0	0,90

21.3.2.10.2. Если отношение высоты (площади) пика определяемого ди- и полихлорфенола к внутреннему стандарту составляет величину 0,2 или более, содержание его в аликвоте пробы, взятой для анализа, находят по соответствующей градуировочной зависимости. Массовую концентрацию ди- и полихлорфенола X , мкг/дм³, в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = \frac{q_x}{b_x \cdot V}. \quad (21.60)$$

21.3.2.11. Оформление результатов измерений

21.3.2.11.1. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/ дм}^3 \quad (P = 0,95), \quad (21.61)$$

где $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации ди- и полихлорфенолов, мкг/дм³ (см. таблицу 21.21).

21.3.2.11.2. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

21.3.2.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

21.3.2.12.1. Общие положения

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

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

21.3.2.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

21.3.2.12.2. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

21.3.2.12.2.1. Оперативный контроль процедуры выполнения измерений проводят с использованием рабочих проб природной или очищенной сточной воды, законсервированных в соответствии с разделом 21.3.2.8.1. В качестве добавок используют градуировочный раствор ди- и полихлорфенолов № 1.

21.3.2.12.2.2. См. 2.5.2.5, часть 1.

21.3.2.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

21.3.3. РД 52.24.529. Массовая концентрация полихлорфенолов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом после дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты

21.3.3.1. Область применения

21.3.3.1.1. Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации полихлорфенолов: 2,3- и 3,4-дихлорфенолов в диапазоне от 0,090 до 2,50 мкг/дм³; 2,4-, 2,5- и 3,5-дихлорфенолов – от 0,070 до 2,00 мкг/дм³; 2,6-дихлорфенола – от 0,100 до 3,20 мкг/дм³; 2,3,4-трихлорфенола – от 0,060 до 1,80 мкг/дм³; 2,3,5-трихлорфенола – от 0,050 до 1,50 мкг/дм³; 2,3,6- и 2,4,6-трихлорфенолов – от 0,040 до 1,50 мкг/дм³; 2,4,5-трихлорфенола – от 0,080 до 2,20 мкг/дм³; 3,4,5-трихлорфенола – от 0,070 до 2,00 мкг/дм³; 2,3,4,5-, 2,3,4,6- и 2,3,5,6-тетрахлорфенолов и пентахлорфенола – от 0,040 до 1,50 мкг/дм³ в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод газохроматографическим методом.

21.3.3.1.2. При анализе проб с массовой концентрацией полихлорфенолов, превышающей верхнюю границу указанного в 21.3.3.1.1 диапазона, допускается выполнение измерений после разбавления экстракта в соответствии с 21.3.3.9.3 или уменьшении объема анализируемой пробы.

21.3.3.1.3. Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением природных и очищенных сточных вод.

21.3.3.2. Требования к показателям точности измерений

21.3.3.2.1. При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности резуль-

тата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 21.24.

Таблица 21.24

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P = 0,95$

Наименование полихлорфенола	Диапазон измерений массовых концентраций X , мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm \Delta_c$, мкг/дм ³	Показатель точности (границы погрешности) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
2,3-дихлорфенол	От 0,09 до 0,25 включ. Св. 0,25 до 2,50 включ.	$0,042 \cdot X$	$0,042 \cdot X + 0,02$	0,04 $0,25 \cdot X$	0,08 $0,33 \cdot X$
2,4-, 2,5-дихлорфенолы	От 0,070 до 2,00 включ.	$0,039 \cdot X$	$0,059 \cdot X$	$0,054 \cdot X$	$0,13 \cdot X$
2,6-дихлорфенол	От 0,10 до 3,20 включ.	$0,044 \cdot X + 0,03$	$0,087 \cdot X$	$0,067 \cdot X$	$0,18 \cdot X + 0,01$
3,4-дихлорфенол	От 0,09 до 2,50 включ.	$0,028 \cdot X$	$0,051 \cdot X + 0,03$	$0,11 \cdot X + 0,02$	$0,18 \cdot X + 0,06$
3,5-дихлорфенол	От 0,07 до 2,00 включ.	$0,043 \cdot X$	$0,049 \cdot X$	$0,16 \cdot X$	$0,098 \cdot X + 0,02$
2,3,4-трихлорфенол	От 0,060 до 1,80 включ.	$0,045 \cdot X$	$0,039 \cdot X + 0,001$	$0,044 \cdot X + 0,006$	$0,10 \cdot X + 0,007$
2,3,5-трихлорфенол	От 0,050 до 1,50 включ.	$0,044 \cdot X$	$0,046 \cdot X$	$0,050 \cdot X$	$0,10 \cdot X$
2,3,6-трихлорфенол	От 0,040 до 1,50 включ.	$0,034 \cdot X$	$0,040 \cdot X$	$0,12 \cdot X$	$0,083 \cdot X + 0,009$
2,4,5-трихлорфенол	От 0,080 до 2,20 включ.	$0,033 \cdot X$	$0,039 \cdot X$	$0,11 \cdot X$	$0,084 \cdot X + 0,014$
2,4,6-трихлорфенол	От 0,040 до 1,50 включ.	$0,029 \cdot X$	$0,035 \cdot X$	$0,048 \cdot X + 0,001$	$0,084 \cdot X + 0,001$
3,4,5-трихлорфенол	От 0,070 до 2,00 включ.	$0,025 \cdot X + 0,005$	$0,067 \cdot X + 0,001$	$0,17 \cdot X + 0,005$	$0,26 \cdot X + 0,006$
2,3,4,5-тетрахлорфенол	От 0,040 до 1,50 включ.	$0,029 \cdot X$	$0,030 \cdot X + 0,001$	$0,098 \cdot X$	$0,13 \cdot X + 0,001$
2,3,4,6-тетрахлорфенол		$0,028 \cdot X$	$0,023 \cdot X + 0,003$	$0,033 \cdot X + 0,004$	$0,055 \cdot X + 0,008$
2,3,5,6-тетрахлорфенол		$0,035 \cdot X + 0,004$	$0,036 \cdot X + 0,006$	$0,033 \cdot X + 0,009$	$0,075 \cdot X + 0,017$
Пентахлорфенол		$0,031 \cdot X + 0,003$	$0,031 \cdot X + 0,003$	$0,11 \cdot X$	$0,14 \cdot X$

При выполнении измерений массовой концентрации полихлорфенолов, превышающей верхний предел указанных в таблице 21.24 концентраций, после разбавления экстракта в соответствии с 21.3.3.9.3 или уменьшении объёма анализируемой пробы погрешности измерений для соответствующих полихлорфенолов не превышают значений, рассчитанных по зависимостям, приведённым в таблице 21.24.

Пределы обнаружения полихлорфенолов в водах газохроматографическим методом после дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты составляют: для дихлорфенолов – 0,06 мкг/дм³; для трихлорфенолов – 0,04 мкг/дм³; для тетрахлорфенолов и пентахлорфенола – 0,02 мкг/дм³.

21.3.3.2.2. См. 15.3.2.2.

21.3.3.3. Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

21.3.3.3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

21.3.3.3.1.1. Хроматографы газовые «Кристалл 2000М», «Кристалл 5000», «Кристаллюкс-4000М», «Цвет 800», «Цвет 500» или другие с электрозахватным детектором (ЭЗД, ДПР, ИРД).

21.3.3.3.1.2. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчёта 0,0001 г.

21.3.3.3.1.3. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчёта 0,001 г.

21.3.3.3.1.4. pH-метр лабораторный любого типа со стеклянным измерительным и хлорсеребряным вспомогательным электродами.

21.3.3.3.1.5. Государственный стандартный образец (далее – ГСО) состава 2,4-дихлорфенола ГСО 7198-95; состава 2,4,6-трихлорфенола ГСО 7103-94; состава пентахлорфенола ГСО 7102-94.

21.3.3.3.1.6. Микрошприц МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 – 2 шт.

21.3.3.3.1.7. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 23 шт.; 50 см³ – 2 шт.

21.3.3.3.1.8. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 22 шт.; 2 см³ – 10 шт.

21.3.3.3.1.9. Цилиндры мерные 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ или 25 см³ – 6 шт.; 50 см³ – 3 шт.; 250 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.

21.3.3.3.1.10. Пробирки градуированные исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 14/23 по ГОСТ 1770-74 со стеклянной пробкой вместимостью 25 см³ – 2 шт.

21.3.3.3.1.11. Установка для перегонки растворителей из стекла группы ТС (круглодонная колба типа К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³, дефлегматор длиной 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ исполнения 1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82, термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23 длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по ТУ 25-2021.007-88.

21.3.3.3.1.12. Установка для перегонки дистиллированной воды из стекла группы ТС (плоскодонная колба типа П исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 или 2000 см³, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 29/32-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ исполнения 1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82.

21.3.3.3.1.13. Установка для очистки и перегонки триэтиламина из стекла группы ТС (круглодонная колба типа К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 250 см³, холодильник типа ХШ исполнения 1 длиной не менее 300 мм с взаимозаменяемым конусом керна 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 29/32-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ исполнения 1 длиной не менее 300 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82.

21.3.3.3.1.14. Стаканы типа Н исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 25 см³ – 6 шт.; 100 см³ – 2 шт.; 400 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 1 шт.; 1000 см³ – 1 шт.; 2000 см³ – 1 шт.

21.3.3.3.1.15. Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром 25 мм – 16 шт.

21.3.3.3.1.16. Воронки делительные типа ВД исполнения 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см³ – 3 шт.; 500 см³ – 2 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

21.3.3.3.1.17. Микропробирки конические градуированные со стеклянными пробками вместимостью 2-3 см³ (рис. 21.2) или виалы с коническим дном (микрореакционные сосуды) с завинчивающейся пробкой, имеющей тефлоновую прокладку, вместимостью 1-2 см³ с наименьшей ценой деления 0,1-0,3 см³ (далее – V-виалы) производства фирм Supelco или Wheaton – 15-20 шт.

21.3.3.3.1.18. Стаканчики для взвешивания СВ-14/8 (бюксы) по ГОСТ 25336-82 – 10 шт.

21.3.3.3.1.19. Выпарительная чашка № 6 по ГОСТ 9147-80 вместимостью 450 см³ – 1 шт.

21.3.3.3.1.20. Пипетка Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 10 шт.

21.3.3.3.1.21. Шарики стеклянные диаметром 6-7 мм – 3 шт.

21.3.3.3.1.22. Стеклянные палочки диаметром 4 мм и длиной от 120 до 150 мм по ГОСТ 27460-87.

21.3.3.3.1.23. Эксикатор исполнения 2 диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

21.3.3.3.1.24. Микрокомпрессор аквариумный любого типа.

21.3.3.3.1.25. Слянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82.

21.3.3.3.1.26. Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа.

21.3.3.3.1.27. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

21.3.3.3.1.28. Холодильник бытовой.

21.3.3.3.1.29. Посуда стеклянная (в том числе темного стекла) для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,05; 0,25; 0,5; 1,0 дм³.

21.3.3.3.1.30. Центрифуга настольная ОПн-3 с ротором-крестовиной по ТУ 5.375-4260-76 или аналогичного типа со скоростью вращения до 3000 об/мин.

21.3.3.3.1.31. Плитка электрическая с закрытой спиралью с регулируемым нагревом.

21.3.3.3.1.32. Баня водяная.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 21.3.3.3.1.

21.3.3.3.2. Реактивы и материалы

21.3.3.3.2.1. Кварцевые капиллярные колонки длиной от 25 до 30 м, диаметром от 0,25 до 0,32 мм с фазами различной полярности,

например, НР-5 или НР-50+, с толщиной плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм или аналогичные – 2 шт.

21.3.3.3.2.2. Индивидуальные образцы полихлорфенолов импортного производства (например, фирм Supelco, Sigma-Aldrich и Fluka) с массовой долей основного вещества не менее 98 % (при отсутствии ГСО): 2,4-дихлорфенол (Sigma-Aldrich кат. номер 105953); 2,5-дихлорфенол (Sigma-Aldrich кат. номер D70007); 2,3-дихлорфенол (Sigma-Aldrich кат. номер D69807); 2,6-дихлорфенол (Sigma-Aldrich кат. номер D70201); 3,4-дихлорфенол (Sigma-Aldrich кат. номер D70406); 3,5-дихлорфенол (Supelco кат. номер 442378 или Fluka кат. номер 31595); 2,4,6-трихлорфенол (Sigma-Aldrich кат. номер T55301); 2,4,5-трихлорфенол (Supelco кат. номер 442301 или Fluka кат. номер 36513); 2,3,5-трихлорфенол (Supelco кат. номер 442285); 2,3,6-трихлорфенол (Supelco кат. номер 442287 или Fluka кат. номер 36745); 2,3,4-трихлорфенол (Sigma-Aldrich кат. номер 153478); 3,4,5-трихлорфенол (Supelco кат. номер 442373); 2,3,5,6-тетрахлорфенол (Supelco кат. номер 442284 или Fluka кат. номер 36518); 2,3,4,5-тетрахлорфенол (Supelco кат. номер 442281); 2,3,4,6-тетрахлорфенол (Supelco кат. номер 442282) и пентахлорфенол (Sigma-Aldrich кат. номер P2604 или Supelco кат. номер 44555-U).

21.3.3.3.2.3. Ангидрид монохлоруксусной кислоты (chloroacetic anhydride) производства фирмы Sigma-Aldrich кат. номер 215163 с массовой долей основного вещества не менее 95 %.

21.3.3.3.2.4. 4-Йодбифенил (4-iodobiphenyl) производства фирмы Sigma-Aldrich кат. номер 637769 с массовой долей основного вещества не менее 97 %.

21.3.3.3.2.5. н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х. ч.

21.3.3.3.2.6. Изопропиловый спирт по ТУ 2632-064-44493179-01, ос.ч. 11-5 ОП-1.

21.3.3.3.2.7. Толуол по ТУ 2632-065-44493179-01, ос.ч. 22-5.

21.3.3.3.2.8. Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87 любого сорта.

21.3.3.3.2.9. Триэтиламин по ТУ 6-09-1496-77, ч.

21.3.3.3.2.10. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

21.3.3.3.2.11. Натрий сернокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

21.3.3.3.2.12. Натрий фосфорно-кислый двузамещённый 12-водный (гидрофосфат натрия) по ГОСТ 4172-76, х.ч.

21.3.3.3.2.13. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

21.3.3.3.2.14. Калия гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80, х.ч.

21.3.3.3.2.15. Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

21.3.3.3.2.16. Натрий сернистоокислый (сульфит натрия) по ГОСТ 195-77, ч.д.а.

21.3.3.3.2.17. Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

21.3.3.3.2.18. Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат натрия) по ГОСТ 4201-79, ч.д.а.

21.3.3.3.2.19. Универсальная индикаторная бумага pH 1-12 по ТУ 6-09-1181-76.

21.3.3.3.2.20. Азот нулевой марка «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный по ГОСТ 9293-74, ос. ч.

21.3.3.3.2.21. Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

21.3.3.3.2.22. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

21.3.3.3.2.23. Трубка электроизоляционная из фторопласта Ф-4Д по ГОСТ 22056-76 с внутренним диаметром 4-5 мм.

21.3.3.3.2.24. Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5-6 мм.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 21.3.3.3.2.

21.3.3.4. Метод измерений

Определение полихлорфенолов основано на экстракции их из воды толуолом (при pH 2) и последующей реэкстракции из толуола фосфатным буферным раствором (pH 10,7). Очищенный гексаном реэкстракт вновь экстрагируют толуолом, концентрируют упариванием и подвергают дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты. Полученные монохлорацетаты полихлорфенолов анализируют газохроматографическим методом с электрозахватным детектором.

Качественную идентификацию полихлорфенолов осуществляют по временам удерживания при сравнении хроматограмм пробы и градуировочного образца. Для идентификации полихлорфенолов в пробах особо сложного состава используют две колонки с фазами разной полярности.

Количественный расчёт массовой концентрации определяемых веществ проводят по площади соответствующих хроматографических пиков монохлорацетатов полихлорфенолов на хроматограммах гра-

дуировочного раствора и экстракта пробы воды методом внутреннего стандарта.

21.3.3.5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

21.3.3.5.1. При выполнении измерений массовой концентрации полихлорфенолов в пробах воды соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

21.3.3.5.2. См. 15.5.5.2.

21.3.3.5.3. См. 15.3.5.3.

21.3.3.5.4. Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. Оператор, выполняющий измерения, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с хлорированными фенолами.

21.3.3.5.5. См. 15.3.5.5.

21.3.3.5.6. Градуировочные растворы и экстракты, содержащие полихлорфенолы, а также сливы органических растворителей собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам.

21.3.3.5.7. Сливы гексана, толуола, не содержащие полихлорфенолов, следует собирать в отдельные склянки с этикетками «Слив гексана», «Слив толуола» и регенерировать в соответствии с приложением С.

21.3.3.6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее 3 лет, владеющие техникой газохроматографического метода анализа и освоившие методику.

21.3.3.7. Требования к условиям измерений

См. 15.3.7.

21.3.3.8. Подготовка к выполнению измерений

21.3.3.8.1. Отбор и хранение проб

21.3.3.8.1.1. Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации полихлорфенолов производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ Р 51592 и ГОСТ Р 51593. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробу отбирают в две склянки вместимостью 250 см^3 с притёртыми стеклянными или завинчивающимися пробками с плотными полиэтиленовыми вкладышами. Экстракция проб должна быть выполнена в течение суток с момента отбора пробы. При экстракции проб в течение 3 ч после отбора допустимо проводить отбор в склянку вместимостью 500 см^3 , откуда далее отбирают две аликвоты по 250 см^3 с помощью мерного цилиндра.

При необходимости более длительного хранения пробы консервируют, добавляя по 2 см^3 раствора серной кислоты, 2 моль/дм^3 , 10 %-ного раствора сульфата меди и 10 %-ного раствора сульфита натрия в склянку вместимостью 250 см^3 . Законсервированные таким образом пробы можно хранить в тёмном прохладном месте три недели.

21.3.3.8.1.2. Экстракты из пробы воды в толуоле допускается хранить в темноте не более 1 мес. Хранят экстракты во флаконах с завинчивающимися пробками с плотным полиэтиленовым вкладышем или конических колбах с притертыми пробками вместимостью 25 см^3 .

21.3.3.8.2. Приготовление растворов и реактивов

21.3.3.8.2.1. Гексан

Проверяют каждую новую партию гексана введением в хроматограф соответствующей аликвоты. Наличие на хроматограмме пиков посторонних веществ указывает на необходимость очистки. При отсутствии пиков посторонних веществ упаривают 5 см^3 гексана, отдувая его азотом или очищенным воздухом, до $0,5\text{ см}^3$ в градуированной пробирке или V-виале и вводят в хроматограф аликвоту упаренного гексана. При наличии пиков, совпадающих по времени удерживания с определяемыми веществами, проводят очистку гексана перегонкой согласно С.2.1 (приложение С).

При уменьшении количества и величины пиков посторонних веществ повторно проводят очистку перегонкой. Если после повторной перегонки гексана на хроматограмме по-прежнему присутствуют мешающие определению пики, либо после первой перегонки количество

или высота пиков не уменьшается, проводят очистку гексана в соответствии с С.2.2 (приложение С). Перегнанный гексан хранят в плотно закрытых склянках с пробкой, имеющей тефлоновую прокладку.

21.3.3.8.2.2. Толуол

Проверяют каждую новую партию толуола введением в хроматограф соответствующей аликвоты. Наличие на хроматограмме пиков посторонних веществ указывает на необходимость очистки. При отсутствии посторонних пиков упаривают 2 см³ толуола, отдувая азотом или очищенным воздухом, до 0,5 см³ в градуированной пробирке или V-виале и вводят в хроматограф аликвоту упаренного толуола. При наличии пиков, совпадающих по времени удерживания с определяемыми веществами, проводят очистку толуола перегонкой. Процедура перегонки толуола приведена в С.3 (приложение С).

21.3.3.8.2.3. Изопропиловый спирт

Каждую партию изопропилового спирта проверяют выполнением холостого измерения по 21.3.3.9.1. При наличии на хроматограмме пиков, мешающих определению, изопропиловый спирт перегоняют, отбирая фракцию с температурой кипения от 81 °С до 82 °С. Хранят перегнанный изопропиловый спирт в плотно закрытых склянках с пробкой, имеющей тефлоновую прокладку.

21.3.3.8.2.4. Спирт этиловый

Каждую партию этилового спирта проверяют выполнением холостого измерения по 21.3.3.9.1. При наличии на хроматограмме пиков, мешающих определению, этиловый спирт перегоняют, отбирая фракцию с температурой кипения от 77 °С до 78 °С. Хранят перегнанный этиловый спирт в плотно закрытых склянках с пробкой, имеющей тефлоновую прокладку.

21.3.3.8.2.5. Вода бидистиллированная

Для получения бидистиллированной воды в колбу для перегонки по 21.3.3.3.1.12 наливают дистиллированную воду, добавляют 0,1 г перманганата калия на 1 дм³ воды и несколько капель концентрированной серной кислоты. Колбу нагревают, кипятят 15 мин (не подсоединяя холодильник). Затем, подсоединив холодильник, воду перегоняют. Первую порцию отгона отбрасывают (не менее 50 см³), оставляя после перегонки в колбе около 10 % от первоначального объема дистиллированной воды. Хранят бидистиллированную воду в склянке с притёртой стеклянной или закручивающейся полипропиленовой пробкой.

21.3.3.8.2.6. Раствор серной кислоты, 2 моль/дм³

В термостойком стакане вместимостью 600 см³ осторожно при

непрерывном перемешивании прибавляют к 480 см³ бидистиллированной воды 27 см³ концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствор переносят в склянку с притёртой или полиэтиленовой пробкой.

21.3.3.8.2.7. Раствор серной кислоты, 0,01 моль/дм³

Вносят градуированной пипеткой 1 см³ раствора серной кислоты, 2 моль/дм³, в 200 см³ бидистиллированной воды. Раствор очищают встряхиванием с 5 см³ гексана в делительной воронке вместимостью 250 см³. После разделения слоёв раствор серной кислоты переносят в склянку с притёртой пробкой.

21.3.3.8.2.8. Раствор сульфата меди, 10 %-ный

Растворяют 10 г сульфата меди в 90 см³ дистиллированной воды.

21.3.3.8.2.9. Раствор сульфита натрия, 10 %-ный

Растворяют 10 г сульфита натрия в 90 см³ дистиллированной воды.

21.3.3.8.2.10. Раствор серной кислоты, (1:4)

В термостойком стакане вместимостью 100 см³ осторожно при непрерывном перемешивании прибавляют к 40 см³ дистиллированной воды 10 см³ концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствор переносят в склянку с притёртой пробкой.

21.3.3.8.2.11. Раствор гидрофосфата натрия, 0,15 моль/дм³

Переносят 26,85 г Na₂HPO₄·12 H₂O (или эквивалентную массу соли с другим содержанием кристаллизационной воды) в стакан вместимостью 1000 см³ и растворяют в 500 см³ бидистиллированной воды.

21.3.3.8.2.12. Раствор гидроксида натрия, 0,15 моль/дм³

Растворяют 1,5 г гидроксида натрия в 250 см³ бидистиллированной воды.

21.3.3.8.2.13. Фосфатный буферный раствор, рН 10,7

Фосфатный буферный раствор готовят смешиванием одного объёма раствора гидроксида натрия с двумя объёмами раствора гидрофосфата натрия с концентрациями 0,15 моль/дм³ каждого. При необходимости величину рН буферного раствора корректируют добавлением соответствующих растворов гидроксида или гидрофосфата натрия до значения рН (10,7±0,1). После приготовления фосфатный буферный раствор очищают интенсивным встряхиванием в течение 3 мин с гексаном в делительной воронке из расчёта 20 см³ гексана на 0,5 дм³ буферного раствора.

21.3.3.8.2.14. Раствор триэтиламина, 10 мг/см³

Для приготовления раствора используется очищенный триэтила-

мин. Градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают $0,35\text{ см}^3$ триэтиламина, переносят в градуированную пробирку (или мерный цилиндр с пришлифованной пробкой) вместимостью 25 см^3 , доводят до метки толуолом и перемешивают. Раствор хранят в склянке при $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ до появления желтоватого оттенка.

Для очистки триэтиламина собирают установку по 21.3.3.3.1.13 из круглодонной колбы вместимостью 250 см^3 с обратным шариковым холодильником. Помещают в неё 100 см^3 триэтиламина, добавляют 10 г гидроксида калия и кипятят в течение 3 ч . Затем триэтиламин перегоняют, заменив обратный холодильник на прямой, отбирая фракцию с температурой кипения от $88\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $89\text{ }^{\circ}\text{C}$. Очищенный триэтиламин хранят в плотно закрытой склянке, добавив в него несколько гранул гидроксида калия.

21.3.3.8.2.15. Раствор ангидрида монохлоруксусной кислоты, 20 мг/см^3

Взвешивают $0,50\text{ г}$ ангидрида монохлоруксусной кислоты, переносят в градуированную пробирку (или мерный цилиндр с пришлифованной пробкой) вместимостью 25 см^3 , растворяют в толуоле, доводят объем толуола до 25 см^3 и перемешивают. Раствор устойчив не более одной недели.

21.3.3.8.2.16. Сульфат натрия безводный

Прокаливают в фарфоровой чашке сульфат натрия в муфельной печи при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 8 ч . Прокаленный сульфат натрия хранят в эксикаторе.

21.3.3.8.3. Приготовление градуировочных растворов полихлорфенолов

21.3.3.8.3.1. Градуировочные растворы полихлорфенолов готовят из ГСО в соответствии с инструкцией по их применению или из аттестованной смеси, приготовленной в соответствии с приложением В.24. Растворы готовят в очищенном перегонкой спирте – этиловом или изопропиловом, проверив степень его чистоты выполнением холостого опыта с добавкой 1 см^3 спирта по 21.3.3.9.1.

В связи с тем, что не всегда возможно достичь полного разделения всех полихлорфенолов по причине очень близкого либо совпадающего времени удерживания некоторых изомеров, следует приготовить несколько смесей из растворов индивидуальных полихлорфенолов в зависимости от поставленных задач и имеющихся хроматографических колонок.

Так как чувствительность детектора к разным полихлорфенолам неодинакова, рекомендуется готовить такие растворы смеси полихлорфенолов, в которых соотношение их массовых концентраций будет аналогично приведённому в таблице 21.25 (или в приложении В.24 для АС-ПХФ).

21.3.3.8.3.2. Для приготовления градуировочного раствора смеси полихлорфенолов № 1 отбирают 1,0 см³ раствора аттестованной смеси АС-ПХФ градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ и переносят его в мерную колбу вместимостью 25 см³. Объём раствора доводят до метки на колбе спиртом и тщательно перемешивают. Массовые концентрации полихлорфенолов, приписанные градуировочному раствору № 1, приведены в таблице 21.25. Хранят раствор в холодильнике во флаконе с плотно закрывающейся пробкой, имеющей тефлоновую прокладку, не более 1 мес.

Таблица 21.25

Значения массовых концентраций полихлорфенолов в градуировочных растворах

Наименование полихлорфенола	Значение массовой концентрации полихлорфенола, мкг/см ³	
	градуировочный раствор № 1	градуировочный раствор № 2
2,6-дихлорфенол	2,56	0,205
2,4-, 2,5-, 3,5-дихлорфенолы	1,44	0,115
2,3-, 3,4-дихлорфенолы	1,92	0,154
2,4,6-, 2,3,6-трихлорфенолы	0,96	0,0768
2,3,5-трихлорфенол	1,12	0,0896
2,4,5-трихлорфенол	1,60	0,128
2,3,4-трихлорфенол	1,28	0,102
3,4,5-трихлорфенол	1,44	0,115
2,3,5,6-, 2,3,4,6-, 2,3,4,5-тетрахлорфенолы	0,800	0,0640
Пентахлорфенол		

21.3.3.8.3.3. Для приготовления градуировочного раствора смеси полихлорфенолов № 2 отбирают 2,0 см³ градуировочного раствора № 1 градуированной пипеткой вместимостью 2 см³ и переносят его в мерную колбу вместимостью 25 см³. Объём раствора доводят до метки на колбе спиртом и тщательно перемешивают. Массовые концентрации полихлорфенолов, приписанные градуировочному раствору № 2, приведены в таблице 21.25. Хранят раствор в холодильнике во флаконе с плотно закрывающейся пробкой, имеющей тефлоновую прокладку, не более одной недели.

21.3.3.8.4. Приготовление растворов 4-йодбифенила (внутреннего стандарта)

21.3.3.8.4.1. Для приготовления основного раствора взвешивают в бюксе на весах высокого класса точности 0,0500 г 4-йодбифенила с точностью до четвёртого знака после запятой. Растворяют навеску в гексане и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, промывают несколько раз бюкс гексаном. После полного растворения вещества объём раствора доводят до метки гексаном. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию 4-йодбифенила 1000 мкг/см³.

21.3.3.8.4.2. Для приготовления рабочего раствора отбирают 0,5 см³ раствора с массовой концентрацией 4-йодбифенила 1000 мкг/см³ градуированной пипеткой вместимостью 1 см³, помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³ и доводят до метки гексаном. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию 4-йодбифенила 20 мкг/см³.

21.3.3.8.4.3. Для приготовления градуировочного раствора отбирают 1,0 см³ раствора с массовой концентрацией 20 мкг/см³ градуированной пипеткой вместимостью 1 см³, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки гексаном. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию 0,4 мкг/см³.

21.3.3.8.4.4. Растворы хранят в холодильнике в герметично закрытых флаконах с пробками, имеющими тефлоновое покрытие.

Срок хранения растворов 4-йодбифенила с массовыми концентрациями 1000, 20 и 0,4 мкг/см³ составляет, соответственно, 6, 3 и 2 мес.

21.3.3.8.5. Приготовление фильтра для очистки воздуха и установки для концентрирования экстрактов

21.3.3.8.5.1. См. 16.3.9.5 и рисунок 21.3.

21.3.3.8.5.2. При высокой влажности воздуха в помещении рекомендуется для осушения воздуха использовать склянку для промывания газов, заполненную силикагелем и установленную перед склянкой с углем. При необходимости поглотители из склянок регенерируют прокаливанием в сушильном шкафу в фарфоровых выпарительных чашках при температуре от 140 °С до 160 °С.

21.3.3.8.6. Подготовка хроматографических колонок

Кварцевые капиллярные колонки кондиционируют в соответствии с рекомендациями производителя в прилагаемом паспорте, не

подсоединяя к детектору.

21.3.3.8.7. Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

Устанавливают следующий режим работы хроматографа:

- температура испарителя (инжектора) от 230 °С до 250 °С;
- температура колонки программируется: начальная температура в диапазоне от 100 °С до 120 °С, затем повышается до температуры от 220 °С до 250 °С со скоростью от 8 до 15 °С/мин;
- температура детектора от 260 °С до 280 °С;
- расход газа-носителя через колонку от 1,0 до 2,0 см³/мин;
- деление потока от 1:5 до 1:20;
- расход азота на поддув детектора задают в соответствии с руководством по эксплуатации.

В зависимости от рекомендаций производителя и газовой системы хроматографа, в качестве газа-носителя может использоваться водород или азот. Если из регулируемых газовых параметров доступно лишь давление газа-носителя, необходимо подобрать его таким, чтобы при увеличении температуры колонки был обеспечен приведенный выше диапазон расхода газа-носителя через колонку.

Через 1,5-2 ч после установления заданных параметров (температурного и газового режимов) и стабилизации сигнала детектора вводят несколько раз по 2 мм³ градуировочного образца и проверяют эффективность хроматографического разделения полихлорфенолов. При необходимости подбирают температурный режим колонки для наилучшего разделения конкретной смеси полихлорфенолов варьированием начальной температуры колонки, времени изотермической стадии, скоростью увеличения и т.д.

21.3.3.8.8. Определение времени удерживания монохлорацетатов полихлорфенолов и градуировочных коэффициентов методом внутреннего стандарта

Для определения времени удерживания монохлорацетатов полихлорфенолов и установления градуировочных коэффициентов готовят градуировочные образцы. Для этого в делительную воронку вместимостью 100 см³ помещают 15 см³ фосфатного буферного раствора с помощью мерного цилиндра вместимостью 25 см³, добавляют соответствующую аликвоту градуировочного раствора № 1 или № 2 (см. таблицу 21.26). Приливают 5 см³ гексана, перемешивают, выпускают

пары растворителя несколько раз и затем встряхивают содержимое воронки в течение 1 мин. После расслоения переносят водную фазу в другую делительную воронку и далее продолжают выполнять все операции в соответствии с 21.3.3.9.2.2-21.3.3.9.2.4.

Содержание полихлорфенолов в градуировочном образце C_0 , мкг, рассчитывают по формуле

$$C_0 = C_i \cdot V_i, \quad (21.62)$$

где C_i – массовая концентрация полихлорфенола в градуировочном растворе, взятом для приготовления градуировочного образца, мкг/см³;

V_i – объём градуировочного раствора, добавляемый в буферный раствор, см³.

Определение градуировочных коэффициентов следует проводить в диапазоне концентраций, близких к реально определяемым в пробах воды.

Таблица 21.26

Схема приготовления градуировочных образцов

Номер градуировочного образца	Объём градуировочного раствора, см ³		Содержание полихлорфенолов в градуировочном образце, мкг							
	№ 1	№ 2	2,6-дихлорфенол	2,4-; 2,5-; 3,5-дихлорфенолы и 3,4,5-трихлорфенол	2,3-; 3,4-дихлорфенолы	2,4,6-; 2,3,6-трихлорфенолы	2,3,5-трихлорфенол	2,4,5-трихлорфенол	2,3,4-трихлорфенол	тетра- и пентахлорфенолы
1	-	0,3	0,0614	0,0346	0,0461	0,0230	0,0269	0,0384	0,0307	0,0192
2	-	1,2	0,246	0,138	0,184	0,0922	0,108	0,154	0,123	0,0768
3	0,3	-	0,768	0,432	0,576	0,288	0,336	0,480	0,384	0,240

При проведении расчётов используют площади пиков. Для вычисления градуировочных коэффициентов методом внутреннего стандарта площадь каждого пика, соответствующего полихлорфенолу на хроматограмме градуировочного образца, следует разделить на площадь пика внутреннего стандарта 4-йодбифенила на этой же хроматограмме

$$k_{\text{ПХФ}} = \frac{S_{\text{ПХФ}}}{S_{\text{ВСТ}}}, \quad (21.63)$$

где $k_{\text{ПХФ}}$ – градуировочный коэффициент для данного полихлорфенола;

$S_{\text{ПХФ}}$ – площадь пика соответствующего полихлорфенола, мВ·с или отн. ед.;

$S_{\text{ВСТ}}$ – площадь пика внутреннего стандарта 4-йодбифенила, мВ·с или отн. ед.

Проверку времени удерживания и градуировочных коэффициентов следует проводить не реже одного раза в неделю.

21.3.3.9. Порядок выполнения измерений

21.3.3.9.1. Выполнение холостого опыта

Холостой опыт проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты применяемых реактивов и материалов.

Для проверки чистоты спирта (изопропилового и этилового), используемого для приготовления градуировочных растворов, выполняют холостое измерение, начиная со стадии добавления его в буферный раствор.

Для выполнения холостого опыта всей процедуры анализа проводят последовательно все операции, начиная со стадии экстракции 250 см³ бидистиллированной воды и используя те объемы растворителей, которые используются для обработки одной пробы воды.

Если пики на хроматограмме холостого опыта совпадают по временам удерживания хотя бы с одним пиком какого-либо из определяемых веществ, то необходимо путём постадийного исследования установить, какой из реактивов загрязнён, и провести его очистку или заменить этим же реактивом, но из другой партии.

21.3.3.9.2. Выполнение измерений

21.3.3.9.2.1. Экстракция из пробы воды

Пробы воды из склянок вместимостью 250 см³ полностью переносят в делительные воронки вместимостью 500 см³, отбирают по 15 см³ толуола мерным цилиндром вместимостью 25 см³ и промывают им транспортные склянки. Затем этот толуол прибавляют в соответствующую делительную воронку, закрывают её пробкой и выполняют экстрагирование, энергично встряхивая пробу в течение 2 мин и затем ожидая расслоения смеси 15-20 мин. Если анализируют неза-

консервированную пробу воды, из склянки отбирают аликвоты по 250 см³ воды с помощью мерного цилиндра, помещают их в делительные воронки вместимостью 500 см³, прибавляют по 2 см³ раствора серной кислоты, 2 моль/дм³, по 15 см³ толуола и выполняют экстрагирование. После расслоения фаз водную фазу из делительной воронки переносят в химический стакан вместимостью 400 см³, а органический слой переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³. Стенки делительной воронки, в которой проводили первую экстракцию, тщательно ополаскивают 5 см³ толуола, затем водную фазу из стакана переносят в эту же делительную воронку. Повторяют экстракцию. После расслоения измеряют объём водной фазы с помощью мерного цилиндра вместимостью 250 см³ и её отбрасывают, а органическую объединяют с первым экстрактом в делительной воронке вместимостью 100 см³.

Если проба воды содержит значительное количество взвешенных веществ и разделение слоёв затруднено, тогда первый экстракт центрифугируют при 1000 об/мин в течение 5 мин, поместив его в несколько пробирок и уравновесив их. После центрифугирования гелеобразную массу отделяют от экстракта с помощью пипетки Пастера круговыми движениями и экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³. В этом случае пробирку ополаскивают толуолом из делительной воронки после второй экстракции.

21.3.3.9.2.2. Резэкстракция в буферный раствор, очистка экстракта, перевод полихлорфенолов в толуол

К объединённому экстракту в делительную воронку добавляют 15 см³ фосфатного буферного раствора (рН 10,7) с помощью мерного цилиндра вместимостью 25 см³ и проводят резэкстракцию полихлорфенолов в течение 2 минут. После разделения слоёв водную фазу переносят в другую делительную воронку вместимостью 100 см³, толуол – в склянку для сбора и регенерации. К водной фазе приливают 5 см³ гексана, закрывают воронку пробкой, встряхивают, выпускают пары растворителя несколько раз и экстрагируют в течение 1 мин. Гексан отбрасывают, помещая его в склянку «Слив гексана».

После полного расслоения водную фазу переносят в другую делительную воронку вместимостью 100 см³, добавляют 0,5 см³ раствора серной кислоты (1:4), 2 см³ толуола пипеткой вместимостью 2 см³. Проводят экстракцию полихлорфенолов интенсивным встряхиванием в течение 2 мин, после чего добавляют 1,0 см³ раствора внутреннего стандарта 4-йодбифенила градуированной пипеткой вместимостью 1 см³.

21.3.3.9.2.3. Дериватизация полихлорфенолов

После разделения водную фазу сливают как можно полнее, а органический слой сушат добавлением небольшого количества безводного сульфата натрия, наклоняя делительную воронку и не допуская образования плотного слоя соли, который может затруднить дальнейший слив жидкости через кран воронки. Затем градуированными пипетками вместимостью 1 см^3 добавляют при перемешивании $0,5\text{ см}^3$ раствора триэтиламина с концентрацией 10 мг/см^3 и 1 см^3 раствора хлоруксусного ангидрида с концентрацией 20 мг/см^3 . После интенсивного перемешивания оставляют смесь на 5 мин для завершения реакции дериватизации, затем приливают 15 см^3 фосфатного буферного раствора мерным цилиндром вместимостью 25 см^3 и встряхивают 2 мин для удаления избытка ангидрида.

После разделения слоёв в течение 10-15 мин сливают прозрачную водную фазу, приливают 15 см^3 раствора серной кислоты с концентрацией $0,01\text{ моль/дм}^3$ мерным цилиндром вместимостью 25 см^3 и промывают экстракт встряхиванием в течение 1 мин.

21.3.3.9.2.4. Концентрирование экстракта

После полного разделения слоёв в течение 10-15 мин сливают и отбрасывают прозрачную водную фазу, а экстракт переносят в сухой стакан вместимостью 25 см^3 , промытый гексаном. Стенки делительной воронки омывают $2-3\text{ см}^3$ гексана, объединяя с полученным экстрактом. Экстракт осушают безводным сульфатом натрия, добавляя его малыми порциями при непрерывном перемешивании экстракта стеклянной палочкой и не допуская образования крупных комков. Осушенный экстракт переносят небольшими порциями в коническую градуированную микропробирку или V-виалу и концентрируют упариванием при температуре от $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ струёй очищенного воздуха, продуваемого микрокомпрессором через склянки с поглотителями, до объёма $0,5\text{ см}^3$, не допуская упаривания досуха.

21.3.3.9.3. Хроматографирование экстрактов

После подготовки хроматографа и выхода его на заданный режим вводят в испаритель (инжектор) хроматографа аликвоту подготовленного экстракта 2 мм^3 . Ввод аликвоты пробы повторяют два раза и за результат принимают среднее арифметическое. Объёмы вводимых в хроматограф аликвот экстракта градуировочного образца и пробы должны быть одинаковы.

Примеры хроматограмм градуировочных образцов полихлорфенолов (в виде монохлорацетатов), полученные на капиллярных ко-

лонках с фазами НР-50+ и НР-5, приведены в приложении L на рисунках L.7-L.9.

Если величина сигнала детектора соответствующего полихлорфенола в экстракте превышает значения аналитического сигнала при хроматографировании градуировочного образца № 3, экстракты, полученные по 21.3.3.9.2, разбавляют гексаном в конической градуированной микропробирке или V-виале до 1,0 или 2,0 см³ (в зависимости от их максимальной вместимости), тщательно перемешивают и повторяют хроматографирование. Если величина сигнала детектора всё ещё превышает значения аналитического сигнала для градуировочного образца № 3, то кратность разбавления подбирают таким образом, чтобы величина сигнала детектора определяемых полихлорфенолов в разбавленном экстракте не превышала величину сигнала детектора для градуировочного образца № 3, но была выше, чем для образца № 2.

Идентификацию полихлорфенолов осуществляют сравнением времени удерживания как абсолютного, так и относительно внутреннего стандарта на хроматограмме градуировочного образца полихлорфенолов и анализируемой пробы. Если на хроматограмме пробы имеются пики, соответствующие по времени удерживания полихлорфенолам, особенно при появлении пиков, соответствующих веществам с одинаковыми временами удерживания, либо при анализе сильно загрязненных проб, где возможно наложение пиков посторонних веществ, следует проверить корректность идентификации хроматографированием пробы на колонке с фазой другой полярности. Следует иметь в виду, что некоторые изомеры трудно разделить на любой фазе, например, 2,4- и 2,5-дихлорфенолы. Соединение можно считать идентифицированным только в том случае, если соответствующий ему пик имеется на обеих колонках, в противном случае делают вывод об отсутствии данного соединения в пробе.

При анализе однотипных проб, состав которых не подвергается резким изменениям, либо когда известно заранее, какие из полихлорфенолов могут содержаться в пробе, идентификация с использованием другой колонки не является обязательной для каждой пробы, а может быть проведена для одной-двух проб из однотипной серии.

Мешающее влияние посторонних веществ в основном устраняется при выполнении операций, предусмотренных методикой, лишь при анализе сильно загрязненных вод могут появиться дополнительные пики на хроматограммах, затрудняющие идентификацию и расчет массовой концентрации полихлорфенолов. Для устранения таких по-

мех достаточно использовать дополнительную идентификацию определяемых соединений на другой колонке.

21.3.3.10. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию каждого полихлорфенола X , мкг/дм³, рассчитывают методом внутреннего стандарта по формуле

$$X = \frac{S'_{\text{ПХФ}}}{S'_{\text{ВСТ}}} \cdot \frac{C_0 \cdot \eta}{k_{\text{ПХФ}} \cdot V_{\text{В}} \cdot b}, \quad (21.64)$$

где $S'_{\text{ПХФ}}$ – площадь пика определяемого полихлорфенола на хроматограмме экстракта пробы воды, мВ·с или отн. ед.;

$S'_{\text{ВСТ}}$ – площадь пика внутреннего стандарта на хроматограмме экстракта пробы воды, мВ·с или отн. ед.;

C_0 – содержание определяемого полихлорфенола в градуировочном образце при определении градуировочных коэффициентов по 21.3.3.8.8, мкг;

η – степень разбавления экстракта; при работе без разбавления экстракта $\eta=1$;

$k_{\text{ПХФ}}$ – градуировочный коэффициент по 21.3.3.8.8;

$V_{\text{В}}$ – объём пробы воды, взятый для анализа, см³;

b – степень извлечения определяемого полихлорфенола (см. таблицу 21.27).

Таблица 21.27

Степень извлечения полихлорфенолов

Наименование полихлорфенола	Степень извлечения, b	Наименование полихлорфенола	Степень извлечения, b
2,6-дихлорфенол	0,90	2,3,5-трихлорфенол	0,89
2,4-дихлорфенол	0,84	2,4,5-трихлорфенол	0,90
2,5-дихлорфенол	0,84	2,3,4-трихлорфенол	0,84
3,5-дихлорфенол	0,74	3,4,5-трихлорфенол	0,87
2,3-дихлорфенол	0,84	2,3,5,6-тетрахлорфенол	0,95
3,4-дихлорфенол	0,55	2,3,4,6-тетрахлорфенол	0,95
2,4,6-трихлорфенол	0,89	2,3,4,5-тетрахлорфенол	0,86
2,3,6-трихлорфенол	0,98	Пентахлорфенол	0,90

21.3.3.11. Оформление результатов измерений

21.3.3.11.1. Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{),} \quad (21.65)$$

где $\pm \Delta$ – характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации полихлорфенола (таблица 21.24).

21.3.3.11.2. См. 2.4.2.2.2, часть 1.

21.3.3.12. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

21.3.3.12.1. Общие положения

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

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

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости, погрешности).

21.3.3.12.1.2. См. 4.2.2.12.1.2, часть 1.

21.3.3.12.2. Алгоритм оперативного контроля повторяемости

См. 2.5.2.1, часть 1.

21.3.3.12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

21.3.3.12.3.1. Для проведения оперативного контроля погрешности анализируют две аликвоты пробы воды, в одну из которых вносят добавку градуировочного раствора № 1 или № 2. Добавка не должна превышать концентрацию полихлорфенолов в исходной пробе более чем в два раза. Если в исходной пробе полихлорфенолы отсутствуют, используют добавку, равную удвоенной минимально определяемой массовой концентрации.

21.3.3.12.3.2. См. 2.5.2.5, часть 1.

21.3.3.13. Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

См. 4.3.2.13, часть 1.

22. Рекомендации. Затраты времени на выполнение работ по анализу проб природных вод в соответствии с методиками, регламентируемыми РД 52.24.... издания 2005 - 2010 гг.

Затраты времени на выполнение работ по анализу проб воды, приведенные в настоящих рекомендациях, рассчитаны на регулярное выполнение указанных работ в лабораториях, что подразумевает наличие в лаборатории регламентированного РД измерительного и вспомогательного оборудования, необходимого количества химической посуды, реактивов и материалов, а также достаточное освоение методик персоналом лаборатории. Рабочие места должны быть оборудованы лабораторной мебелью, оргтехникой и необходимыми канцелярскими принадлежностями (калькуляторы, компьютер, бумага, тетради, ручки и т.д.).

Затраты времени приводятся в расчете на одного оператора и не включают время, необходимое для проведения операций, не требующих непосредственного участия оператора, например, прокаливание, высушивание реактивов. В это время оператор может заняться другими необходимыми работами. Если та или иная операция требует частичного участия оператора (например, периодическое наблюдение за упариванием проб и т.п.), то в затраты включается только время, которое оператор фактически затрачивает на операцию. Таким образом представленные затраты времени являются по сути трудозатратами и измеряются в человеко-часах (чел.-ч). В затраты времени в соответствии с правилами нормирования рабочего времени включены кратковременные отвлечения оператора на личные нужды (обеденный перерыв сюда не относится).

В таблице 22.1 приведены отдельно затраты времени на выполнение основных операций:

- приготовление растворов, реактивов, дистиллированной, бидистиллированной, деионированной воды, подготовку материалов, установок, необходимых для выполнения анализа 100 проб воды;
- установление точной концентрации титрованных растворов или градуировочной характеристики приборов в расчете на одну процедуру;

– выполнение измерений, вычисление и оформление результатов в расчете на серию анализируемых проб воды в соответствии с регламентированными методикой процедурами.

Серия проб – одна или большее количество проб (но не более 20), анализ которых проводится в течение короткого периода времени (как правило, от 1 до 3, иногда до 5 дней) с использованием одних и тех же растворов реактивов, одной градуировочной зависимости и включает выполнение измерений минимум одной контрольной пробы согласно приведенному в методике алгоритму контроля точности измерений. Суммарное время, затрачиваемое на анализ одной пробы при серийных определениях зависит от количества проб в серии, иногда весьма существенно. Экономически выгоднее выполнять анализ больших серий проб, однако при этом недопустимо нарушать установленные методикой сроки хранения проб. Например, нельзя накапливать пробы, предназначенные для определения соединений биогенных элементов, их анализ должен проводиться сразу после поступления проб в лабораторию, даже если это будет 1-3 пробы.

Для оценки трудозатрат при анализе различных серий проб в таблице приведены затраты времени на выполнение измерений серии из 1-10 проб и суммарные затраты (т.е. затраты, включающие также необходимую долю от затрат времени на приготовление реактивов, растворов и пр., установления точной концентрации титрантов или градуировочной характеристики) в расчете на одну пробу в серии. Как правило, при увеличении серии проб более 10, трудозатраты на анализ одной проб в серии практически не изменяются.

Затраты времени на подготовку посуды для проведения тех или иных операций (в том числе на подготовку растворов, установление и контроль градуировочной характеристики и т.п.) включены в затраты времени соответствующих разделов. Отбор проб, их фильтрование, консервация, подготовка посуды для отбора проб не включены в затраты времени на проведение анализа (рассматривается проба уже поступившая в лабораторию для анализа).

В зависимости от организации труда в конкретной лаборатории, квалификации, опыта и личностных психофизиологических характеристик оператора, фактические затраты времени для разных лабораторий и исполнителей могут колебаться в пределах $\pm 20\%$ от величин, приведенных в таблице 22.1.

Таблица 22.1

Ориентировочные затраты времени на выполнение работ по анализу проб воды

Шифр РД (вариант)	Приготовление реактивов, растворов, материалов в расчете на проведение анализа 100 проб воды, чел.-ч	Установление точной концентрации титрантов (на одну процедуру), чел.-ч	Установление градуировочной характеристики / контроль стабильности градуировочной характеристики (на одну процедуру), чел.-ч	Затраты времени (чел.-ч) на выполнение измерений (включая оперативный контроль погрешности регламентированный РД)						Суммарные трудозатраты (чел.-ч) на получение результата анализа одной пробы в серии из					
				анализ единичной пробы	анализ серии проб					1 пробы	2 проб	4 проб	6 проб	8 проб	10 проб
					2	4	6	8	10						
РД 52.24.358 (с кипячением)	2,8	-	7,6/1,6	2,0	2,6	3,6	4,6	5,6	6,6	2,1	1,4	1,0	0,86	0,80	0,76
РД 52.24.360	7,0	-	2,8	0,79	1,1	1,8	2,5	3,2	3,9	3,7	2,0	1,2	0,95	0,82	0,74
РД 52.24.365	14,9	-	1,9	1,3	1,6	2,3	3,0	3,6	4,3	3,3	1,9	1,2	0,96	0,84	0,77
РД 52.24.367	3,8	-	3,2	1,0	1,4	2,0	2,6	3,3	3,9	4,3	2,3	1,3	1,0	0,85	0,75
РД 52.24.368 (без устранения влияния КСПАВ)	8,5	-	3,5/1,8	2,0	2,6	3,8	4,9	6,0	7,1	2,2	1,5	1,2	1,0	0,96	0,92
РД 52.24.377 (на определение одного элемента)	4,6	-	2,2	0,61	0,92	1,5	2,1	2,8	3,4	2,8	1,6	0,98	0,77	0,67	0,60
РД 52.24.380	15,0	-	5,6 / 1,7	2,2	3,2	4,8	6,4	7,9	9,4	4,1	2,7	1,8	1,6	1,4	1,3
РД 52.24.381	1,3	-	3,4 / 1,1	0,86	1,1	1,7	2,3	2,9	3,4	2,0	1,1	0,73	0,60	0,53	0,48
РД 52.24.382 (фосфаты)	6,3	-	4,4/1,5	1,2	1,6	2,4	3,2	4,0	4,8	1,4	0,99	0,81	0,77	0,76	0,76

Продолжение таблицы 22.1

Шифр РД (вариант)	Приготовление реактивов, рас- творов, мате- риалов в расче- те на проведе- ние анализа 100 проб воды, чел.-ч	Установле- ние точной концентра- ции титран- тов (на одну процедуру), чел.-ч	Установление градуировочной характеристики / контроль стабиль- ности градуиро- вочной характери- стики (на одну процедуру), чел.-ч	Затраты времени (чел.-ч) на вы- полнение измерений (включая оперативный контроль погреш- ности регламентированный РД)						Суммарные трудозатраты (чел.-ч) на получение результата анализа одной пробы в серии из					
				анализ еди- ничной пробы	анализ серии проб					1 про- бы	2 проб	4 проб	6 проб	8 проб	10 проб
					2	4	6	8	10						
РД 52.24.382 (фосфор ми- неральный)	6,7	-	4,4/1,5	2,2	3,0	4,6	6,2	7,8	9,4	2,4	1,7	1,3	1,2	1,1	1,1
РД 52.24.383	17,5	-	5,1/2,2	1,1	1,4	2,0	2,6	3,2	3,8	3,5	2,0	1,2	1,0	0,88	0,80
РД 52.24.387	6,8	-	4,4/1,5	2,0	2,5	3,5	4,5	5,5	6,6	2,2	1,4	1,1	0,93	0,87	0,84
РД 52.24.391 (натрий)	2,0	-	2,4	0,58	0,74	1,1	1,4	1,7	2,0	3,0	1,6	0,90	0,65	0,53	0,46
РД 52.24.391 (калий)	2,0	-	2,4	0,40	0,56	0,88	1,2	1,5	1,9	2,8	1,5	0,84	0,62	0,51	0,45
РД 52.24.395	8,7	0,54	-	1,3	1,9	2,9	3,9	5,0	6,0	1,9	1,3	0,95	0,83	0,78	0,74
РД 52.24.401	9,0	0,55	-	1,9	2,5	3,6	4,6	5,7	6,8	2,5	1,6	1,1	0,94	0,86	0,82
РД 52.24.402	9,5	0,70	-	1,8	2,8	4,5	6,1	7,5	8,7	2,6	1,8	1,4	1,2	1,1	1,0
РД 52.24.403	8,6	0,54	-	1,4	2,1	3,3	4,5	5,7	6,9	2,0	1,4	1,0	0,93	0,87	0,83
РД 52.24.405	4,4	-	3,8 / 2,1	1,3	1,7	2,6	3,4	4,3	5,2	3,6	2,1	1,4	1,2	1,0	0,96
РД 52.24.406	9,0	0,55	-	1,9	2,5	3,6	4,6	5,7	6,8	2,5	1,6	1,1	0,94	0,86	0,82
РД 52.24.407	7,4	0,80	-	2,0	2,7	4,0	5,3	6,6	7,8	2,9	1,8	1,3	1,1	1,0	0,94

Продолжение таблицы 22.1

Шифр РД (вариант)	Приготовление реактивов, растворов, материалов в расчете на проведение анализа 100 проб воды, чел.-ч	Установление точной концентрации титрантов (на одну процедуру), чел.-ч	Установление градуировочной характеристики / контроль стабильности градуировочной характеристики (на одну процедуру), чел.-ч	Затраты времени (чел.-ч) на выполнение измерений (включая оперативный контроль погрешности регламентированный РД)						Суммарные трудозатраты (чел.-ч) на получение результата анализа одной пробы в серии из					
				анализ единичной пробы	анализ серии проб					1 пробы	2 проб	4 проб	6 проб	8 проб	10 проб
					2	4	6	8	10						
РД 52.24.412 (вариант 2 - трифлуралин, ГХБ, α,γ-ГХЦГ, ДДЕ, ДДД, ДДТ)	30,0	-	20,3 ¹	5,8	8,2	13,1	17,9	22,7	27,5	6,3	4,6	3,8	3,5	3,3	3,3
РД 52.24.415	7,3	-	2,9	1,4	1,9	2,9	3,8	4,8	5,7	4,4	2,5	1,5	1,2	1,0	0,93
РД 52.24.419	10,4	0,50	-	1,3	2,4	4,6	6,8	9,0	11,2	1,9	1,6	1,4	1,3	1,3	1,3
РД 52.24.420 (без разбавления)	10,8	0,50	-	1,6	3,0	5,6	8,1	10,6	13,0	2,2	1,9	1,6	1,5	1,5	1,5
РД 52.24.420 (с разбавлением)	12,4	0,50	-	2,7	5,3	10,1	14,9	19,6	24,4	3,3	3,0	2,8	2,7	2,6	2,6
РД 52.24.421	6,9	0,61	-	1,5	2,0	2,9	4,0	5,0	5,9	2,2	1,4	0,95	0,85	0,77	0,72
РД 52.24.432 (без деполимеризации)	5,1	-	2,2/0,97	1,3	1,8	2,6	3,5	4,3	5,1	2,4	1,4	0,96	0,80	0,72	0,67
РД 52.24.433 (без деполимеризации)	5,1	-	2,0/0,86	1,2	1,6	2,4	3,3	4,1	4,9	1,3	0,93	0,73	0,66	0,63	0,61

Окончание таблицы 22.1

Шифр РД (вариант)	Приготовление реактивов, растворов, материалов в расчете на проведение анализа 100 проб воды, чел.-ч	Установление точной концентрации титрантов (на одну процедуру), чел.-ч	Установление градуировочной характеристики / контроль стабильности градуировочной характеристики (на одну процедуру), чел.-ч	Затраты времени (чел.-ч) на выполнение измерений (включая оперативный контроль погрешности регламентированный РД)						Суммарные трудозатраты (чел.-ч) на получение результата анализа одной пробы в серии из					
				анализ единичной пробы	анализ серии проб					1 пробы	2 проб	4 проб	6 проб	8 проб	10 проб
					2	4	6	8	10						
РД 52.24.476	6,3	-	2,3/1,1	3,1	4,0	5,9	7,8	9,7	11,6	4,3	2,6	1,8	1,6	1,4	1,3
РД 52.24.480	13,8 ²	-	6,2/2,8	2,9	3,6	5,1	6,6	8,1	9,6	3,2	2,0	1,5	1,3	1,2	1,2
РД 52.24.493 (потенциометрическое титрование)	5,4	0,75	-	1,5	2,2	3,4	4,6	5,6	6,4	2,3	1,5	1,1	0,95	0,85	0,77
РД 52.24.493 (обратное титрование)	4,5	0,75	-	2,4	4,3	6,0	7,5	8,8	9,8	3,2	2,6	1,7	1,4	1,2	1,1
РД 52.24.518	1,1	-	3,6 / 1,2	0,91	1,2	1,8	2,4	3,0	3,6	1,1	0,75	0,60	0,55	0,52	0,51
РД 52.24.523	14,7	-	8,0 / 2,2	2,2	3,0	4,4	5,8	7,2	8,7	4,6	2,8	1,9	1,6	1,4	1,3
¹ – затраты времени на установление коэффициентов пересчета															
² – включая очистку и регенерацию бутилацетата															

Библиография

1. Тамбиева Н.С., Анохин С.В., Винников Ю.Я., Кимстач В.А. Летучие органические вещества в поверхностных водах / Сер. 87. Мониторинг состояния окружающей природной среды: обзорная информация. – Обнинск: ВНИИГМИ-МЦД, 1986. – Вып. 1. – 40 с.
2. Винников Ю.Я., Тамбиева Н.С. Количественная характеристика летучести органических веществ природных вод /Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии. - Л.: Гидрометеоздат, 1987. – С. 117-127.
3. Витенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. – Л.: Химия, 1982. – 279 с.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.:Химия, 1989. – 448 с.
5. Большой энциклопедический словарь. Химия / Под ред. Л.И. Кнунянца . – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 791с.
6. Химическая энциклопедия в 5 томах. М.: Большая Российская энциклопедия, 1988-1998.
7. МРПТХВ. Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. Вып. 59. Галогенизированные метаны / Под ред. Н.Ф. Измерова. – М., 1984. – 32 с.
8. Прокопов В.А., Мактаз Э.Д., Толстопятова Г.В. Влияние отдельных факторов на образование тригалогенметанов в хлорированной воде // Химия и технология воды. – 1993. – Т.15. - № 9-10. – С.633-640.
9. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в воде водных объектов рыбохозяйственного значения. Утверждены приказом Федерального агентства по рыболовству № 20 от 18 января 2010 г.
10. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Введены в действие Постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации № 78 от 30.04.2003 г.
11. ГН 2.1.5.2280-07. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дополнения и изменения 1 к ГН 2.1.5.1315-03 . Введены в действие Постановлением Главного го-

сударственного санитарного врача Российской Федерации № 75 от 28.09.2007 г.

12. ГН 2.1.5.2307-07. Ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Введены в действие Постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации № 90 от 19.12.2007 г.

13. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1982. – С. 39-41.

14. Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов. Справочник/ Под общей ред. В.А. Филова – Л.: Химия, 1990. – 732 с.

15. Изменение климата. Комплект информационных карточек по изменению климата. ЮНЕП РКИКООН. – М. 2003. – 31 с.

16. Шлегель Г. Общая микробиология. Перевод с нем. – М.: Мир, 1987. – 566 с.

17. Кузнецов С.И., Саралов А.Е., Назина Т.Н. Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озёрах. – М.: Наука, 1985. – 213 с.

18. Кузнецов С.И. Микрофлора озёр и её геохимическая деятельность. – Л.: Наука, 1970. – 440 с.

19. Фёдоров Ю.А., Тамбиева Н.С., Гарькуша Д.Н., Хорошевская В.О. Метан в водных экосистемах. – Ростов-на-Дону–Москва, 2007. – 330 с.

20. Дзюбан А.Н. Метан и процессы его трансформации в воде некоторых притоков Рыбинского водохранилища // Водные ресурсы. – 2011. Т. 38. – № 5. – С. 571-576.

21. МРПТХВ. Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. Вып. 97. Ацетон / Под ред. Н.Ф. Измерова. – М., 1986. – 46 с.

22. Тамбиева Н.С., Боева Л.В. Газохроматографическое паровое определение ацетона в воде // Материалы научно-практической конференции с международным участием «Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России». Часть 2. Азов, 8-10 июня 2009г. – Ростов-на-Дону, 2009. – С. 31-34.

23. Троянская А.Ф., Моисеева Д.П. и др. Использование суммарных показателей для оценки хлорорганических соединений в питьевой воде // Гигиена и санитария. – 1993. – № 12. – С.12-14.

24. Промышленные хлорорганические продукты. Справочник / Под ред. Л.А. Ошина. – М., 1978. – С. 26-32.
25. Витенберг А.Г., Калмановский В.И. и др. Определение летучих галогенированных углеводородов в питьевой и природной воде методом статического парофазного газохроматографического анализа //Журн. аналит. химии. – 1999. – Т.54. – №2. – С.187-195.
26. Экологическая химия / Перевод с немецкого под ред. Н.Б. Грабовой. – М.: Мир, 1997. – 395 с.
27. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем. – Ростов-на-Дону: «НОК», 2008. – 222 с.
28. МРПТХВ. Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. Вып. 90. Бензол / Под ред. Н.Ф. Измерова. – М., 1985. – 43 с.
29. МРПТХВ. Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. Вып. 49. Стирол / Под ред. Н.Ф. Измерова. – М., 1984. – 27 с.
30. МРПТХВ. Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. Вып. 52. Ксилол / Под ред. Н.Ф. Измерова. – М., 1984. – 19 с.
31. МРПТХВ. Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. Вып. 57. Этилбензол / Под ред. Н.Ф. Измерова. – М., 1984. – 14 с.
32. Мариич Л.И., Касимова Л.З., Красножененко Д.А. Газохроматографическое определение хлорорганических примесей метанового ряда в воде //Химия и технология воды. – 1982. – Т.4. – №6. – С.542-545.
33. Хромченко Я.Л., Руденко Б.А. Определение микроколичеств органических загрязняющих веществ в питьевых, природных и сточных водах методом газовой хроматографии //Химия и технология воды. – 1981. – Т.3. – №1. – С.22-55.
34. Кузьмин Н.М. Концентрирование в органическом анализе / Концентрирование следов органических соединений (Проблемы аналитической химии, т. X). – М.: Наука, 1990. – С. 1-27.
35. Глазунова Л.Д., Панина Л.И., Сакодынский К.И. Использование пористых полимерных сорбентов для концентрирования микропримесей органических соединений из газовой и жидкой сред //Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – № 7. – С.1225-1246.
36. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. – М.: Мир, 1987. – 462с.

37. Авгуль Т.В., Гудыно Т.В., Сенявин М.М. Сорбционное концентрирование нормируемых органических соединений из вод как этап их хроматографического определения / Концентрирование следов органических соединений (Проблемы аналитической химии, т. X). – М.: Наука, 1990. – С. 211-220.

38. Карлин И.П., Буров О.Н., Шапошников А.В. и др. Использование фреона-12 для криогенного концентрирования // Заводская лаборатория. – 1979. – Т. 45. – № 2. – С. 107-108.

39. Иоффе Б.И., Столяров Б.В., Смирнова С.А. Газохроматографическое определение ароматических углеводов в природных и сточных водах методом анализа равновесного пара // Журн. аналит. химии. – 1978. – Т. 33. – № 11. – С. 2196-2201.

40. Ноллет Лео М.Л., Де Гелдер Лин С.П. (ред.) Анализ воды. Справочник: пер. с англ. 2-го изд. под ред. И.А. Васильевой, Е.Л. Пролетарской. – Спб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 920 с.

41. Винников Ю.Я., Дербенев В.В., Тамбиева Н.С. Устройство для парофазного анализа с использованием хроматографа "Цвет-100" // Заводская лаборатория. – 1986. – Т.52. – № 6. – С.7-9.

42. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М.: Химия, 1983. – 712 с.

43. ГН 1.2.2701-10. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень). Введены в действие Постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации № 101 от 02.08.2010 г. (с изм. от 07.07.2011).

44. Бабкина Э.И., Косых И.В., Подвязникова Г.Е.. Справочник. Мониторинг пестицидов в объектах природной среды: физико-химические, экологические и токсико-гигиенические характеристики пестицидов (химических средств защиты растений), нормирование в объектах окружающей среды. Часть II. – Обнинск: ВНИИГМИ-МЦД, 2008. – 224 с.

45. МРПТХВ. Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. Вып. 95. Далапон / Под ред. Н.Ф. Измерова. – М., 1986. – 17 с.

46. МРПТХВ. Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. Вып. 76. Пропанид / Под ред. Н.Ф. Измерова. – М., 1984. – 27 с.

47. Временные методические указания по контролю загрязнения почв. – М.: Гидрометеиздат, 1983. – 112 с.

48. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши /Под ред. А.Д.Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 542 с.

49. Клисенко М.А., Александрова Л.Г. Определение остаточных количеств пестицидов. – Киев: Здоров'я, 1983. – 248 с.
50. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th ed. APHA. AWWA. WPCF. – Washington, 1985. – 1268 p.
51. Хроматографический анализ окружающей среды. Пер. с англ. /Под ред. В.Г. Березкина. – М.: Химия, 1979. – 608 с.
52. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: Практическое руководство. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – 752 с.
53. Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля. Ч.1: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 582 с.
54. Цыбань А.В., Теплинская Н.Г. О методе изучения морских липолитических бактерий // Гидробиологический журнал. – 1974. – № 2. – С. 116.
55. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 447 с.
56. МРПТХВ. Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. Вып. 116. Бор и его неорганические соединения/Под ред. Н.Ф. Измерова. – М., 1989. – 102 с.
57. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – М.: ГНТИ литературы по геологии и охране недр, 1963. – 404 с.
58. Cogbill E. C., Yoe J.H. Derivatives of anthrarufin, chrysazin and qunizarin as colorimetric reagents for boron// Anal. Chim. Acta. – 1955. – V.12. – P.455-463.
59. Кульберг Л.М., Бадеева Т.И. Колориметрический метод определения следов бора// Укр. хим. ж. – 1954. – Т. 20. – С. 555-563.
60. Spencer R.R., Erdmann D.G. Azomethine H colorimetric method for determining dissolved boron in water // Environ. Sci. Technol. – 1979. – P.954-956.
61. Randow F.F.E. Untersuchungen zur Bor-Bestimmung in Oberflächengewässern mittels Azomethin H. // Z. Wasser-Abwasser-Forsch. – 1985. – B.18. – P.190-193.
62. Gomez-Hens A., Valcarcer M. Spectrofluorimetric determination of inorganic anions: a review // Analyst. – 1982. – V. 107. – № 1274. – P. 465-494.

63. Motomizu S., Oshima M., Jan Z. Fluorimetric determination of boron with chromotropic acid by flow-injection analysis // *Anal. Chim. Acta.* – 1991. – V.251. – № 1-2. – P. 269-274.

64. Gareia Campana A.M., Barrero F.A., Ceba M.R. Spectrofluorimetric determination of boron in soil, plants and natural waters with alizarin S // *Analyst.* – 1992. – V.117. – № 7. – P. 1189-1191.

65. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериологической и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. – М.: Протектор, 2000. – 840 с.

66. Сорокин Ю.И., Буркацкий О.Н. Содержание лабильных сульфидов в донных осадках центральной части Азовского моря: воздействие на донные зооценозы // *Океанология.* – 2007. – Т.47. – № 5. – С. 729-735.

67. Dunnette D.A., Chynoweth D.P., Mancy K.H. On the biogenic sulfide in sediment // *Abstr. Pap.*, 194th ASC Nat. Meet, (Amer. Chem. Soc.), New Orleans, Aug. 30 – Sept. 4., 1987. – Washington, D.C., 1987. – P. 440.

68. Резников С.А., Матвеев А.А. Характер распределения органического вещества и сульфидов железа в донных отложениях озера Севан // *Гидрохимические материалы.* – 1987. – Т. 99. – С. 57-66.

69. Craig P.J., Moreton P.A. Methods for the analysis of sulphide in environmental samples // *Environ. Technol. Lett.* – 1982. – V.3. – P.511-520.

70. GEMS/Water operational guide. Chapter III: Analytical methods. – WHO, Geneva, 1987. – 261 с.

71. ПНД Ф 14.1:2:4.126-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфида в пробах природной, питьевой и сточной воды на анализаторе жидкости «Флюорат-02». – М., 1998. – 32 с.

72. Van Staden F. Determination of sulphide using flow injection analysis with a coated tubular solid-state silver sulphide ion-selective electrode // *Analyst.* – 1988. – V. 113. – № 6. – P. 885-889.

73. Green E.J., Schnitker D. The direct titration water-soluble sulfide in estuarine muds of Montsweag Bay, Maine // *Marine Chemistry.* – 1974. – V.2. – P.111-124.

74. Glaister M.G., Moody G.J., Thomas J.D.R. The stability of sulphide anti-oxidant buffer // *Anal.Chim. Acta.* – 1984. – V. 165. – P. 281-284.

75. Florence T.M., Farrar Y.J. Titration of microgram amounts of sulphide with a sulphide-selective electrode // *Anal.Chim.Acta.* – 1980. – V.116. – P. 175-179.

76. Wilson B.L., Schwarzer R.R., Chukwuenye C.O., Cyrous J. The determination of sulfide in the aqueous environment // *Microchem. J.* – 1981. – V. 26. – P.402-410.

77. Petersson B.A. Conversion techniques in flow injection analysis. Determination sulphide by precipitation with cadmium ions and detection by atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* – 1986. – V. 184. – № 2. – P. 165-172.

78. Caron F., Kramer J.R. Gas chromatographic determination of volatile sulfides at trace levels in natural fresh-waters // *Anal.Chem.* – 1989. – V.61. – № 12. – P.114-118.

79. Химия промышленных сточных вод / Под ред. А Рубина. – М.: Химия, 1983. – С. 226-245.

80. Rubio R., Galceran M. T., Rauret G. Nitriles and isonitriles in cyanide determination in polluted waters // *Analyst.* – 1990. – V. 115. – №7. – P. 959-963.

81. Куцева Н.К., Кашин А.Н. Определение цианидов в объектах окружающей среды (обзор) // *Заводская лаборатория.* – 1995. – Т. 61. – № 10. – С. 1-7.

82. Bark L.S., Higson H.G. A review of the methods available for the detection and determination of small amounts of cyanide // *Analyst.* – 1963. – V. 88. – P. 751.

83. Nagashima Shigeru. Spectrophotometric determination of cyanide with γ -picoline and barbituric acid // *Anal. Chim. Acta.* – 1977. – V. 91. – № 2. – P. 305-306.

84. Botto R.J., Karchmer J.H., Eastwood M.W. Spectrophotometric determination of uncomplexed cyanide and thiocyanate in wastewater with p-phenylenediamine // *Anal. Chim.* – 1981. – V. 53. – № 14. – P. 2375-2376.

85. Nagashima Shigeru. Preparation of pyridine-pyrazolone reagent and pyridine-barbituric acid reagent for spectrophotometric determination of cyanide // *Water Res.* – 1983. – V. 17. – № 7. – P. 833-834.

86. Meeussen J.C.L., Tettinghoff E.J.M., Keizer M.G., Novozamsky J. Spectrophotometric determination of total cyanide, iron-cyanide complexes, free cyanide and thiocyanate in water by a continuous flow system // *Analyst.* – 1989. – № 8. – P. 959-963.

87. Ishii H., Kohata K. Indirect spectrophotometric determination of trace cyanide with cationic porphyrins // *Talanta*. – 1991. – V. 38. – № 5. – P. 511-514.
88. Wei Fu-sheng, Han Bai, Shen Naikui. Application of copper-cadion 2B-Triton X-100 system to the spectrophotometric determination of micro-amounts of cyanide in wastewater // *Analyst*. – 1984. – V. 109. – № 2. – P. 167-169.
89. Guilbault G.G., Kramer D.N. Specific detection and determination of cyanide using various quinone derivatives // *Anal. Chim.* – 1965. – V. 37. – № 11. – P. 1395-1399.
90. Gong G., Zhoo H., Wang L. A fluorimetric method for the determination of cyanide with fluorescein and iodine // *Anal. Lett.* – 1994. – V. 27. – № 14. – P. 2797-2803.
91. Akira Tanaka, Kazuhiro Deguchi, Tochio Deguchi. Spectrofluorimetric determination of cyanide and thiocyanate based on a modified König reaction in a Flow-injection system // *Pap. 5th Int. Conf. Flow Anal.*, Kumamoto, Aug. 21-24, 1991 // *Anal. chim. acta*. – 1992. – V. 261. – № 1-2. – P. 281-286.
92. Yoshinori Inoue, Yoshihito Suzuki and Tsutomu Okubo. Determination of cyanides and Cyanogen Chloride by Ion-Exclusion Chromatography with Postcolumn Derivatisation Using an Alkaline Reduction Pretreatment Method // *Analytical Sciences*. – October 1995. – V. 11. – P. 861-863.

Приложение А

Примеры хроматограмм равновесного пара

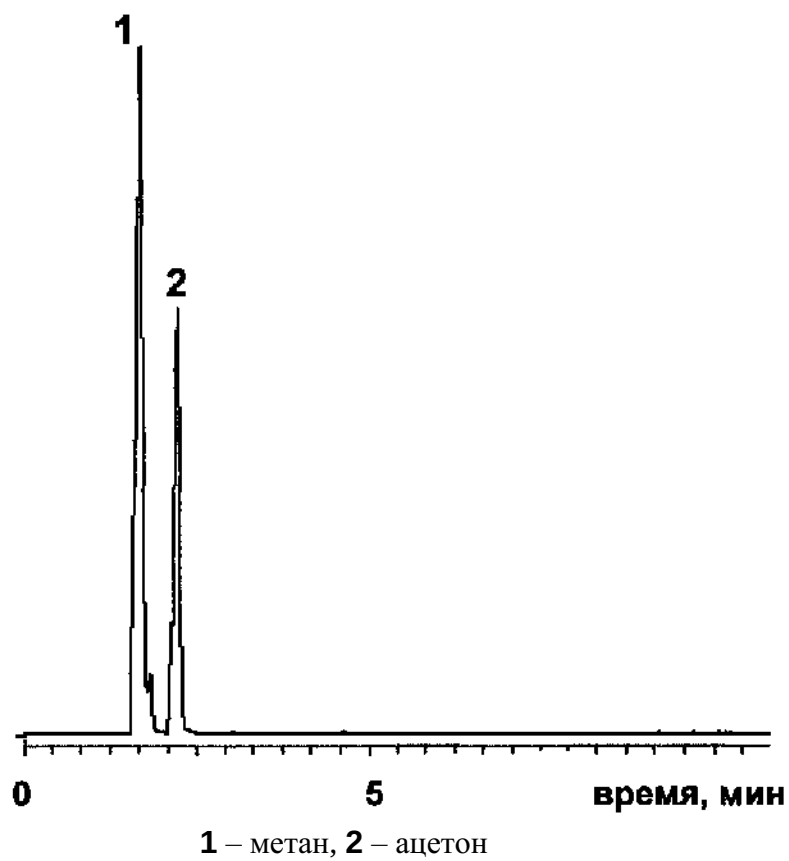


Рис. А.1. Хроматограмма равновесного пара метана и ацетона на капиллярной колонке ВР21 (FFAP)

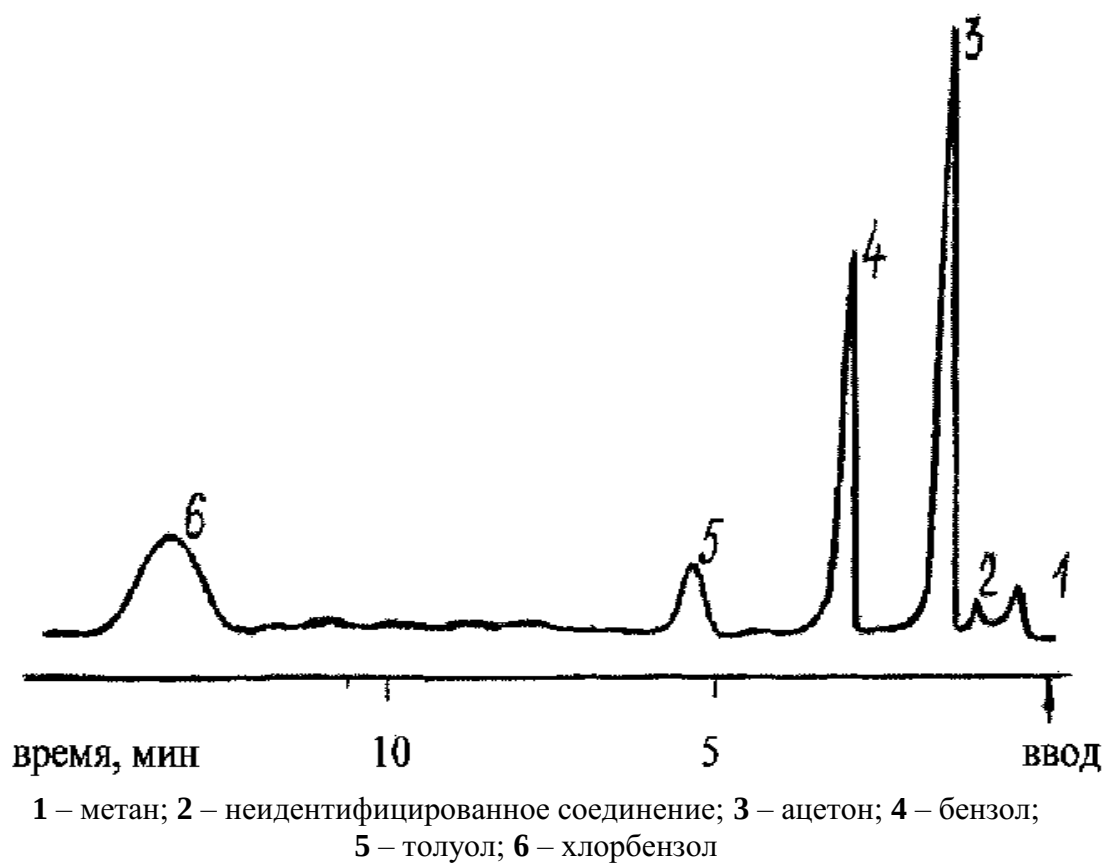
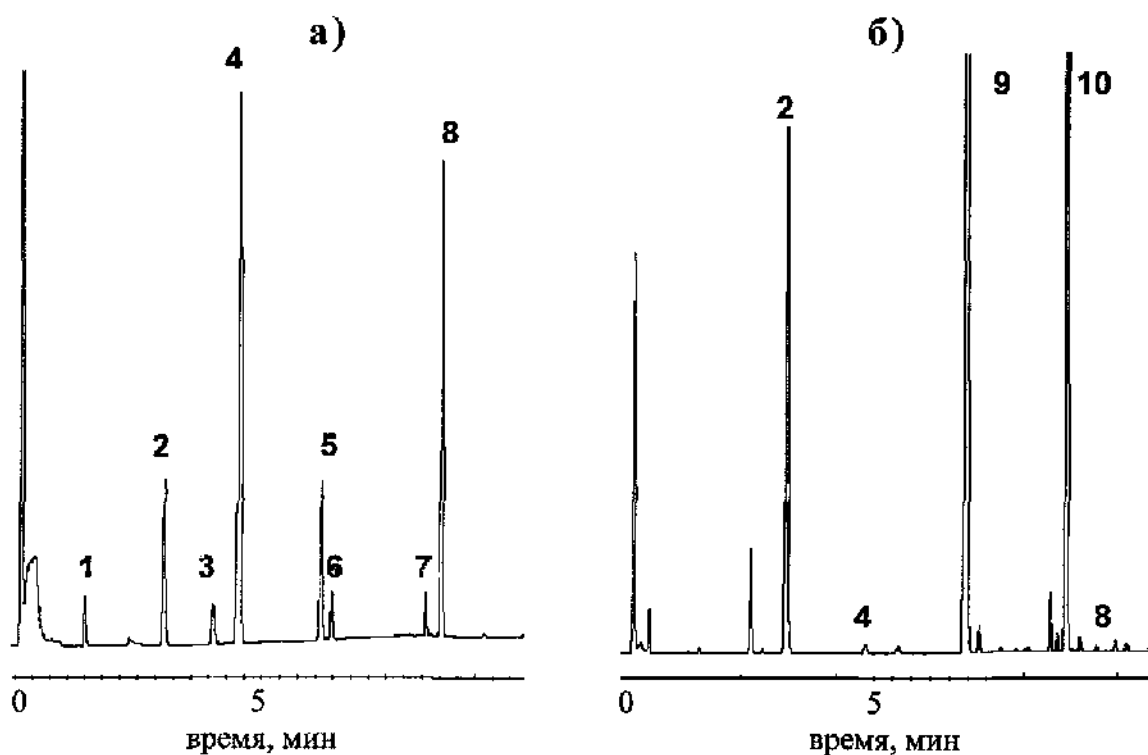
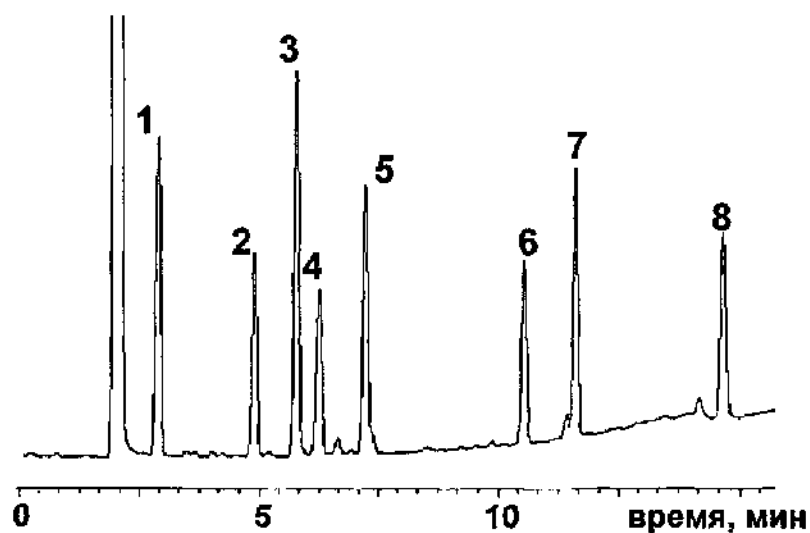


Рис. А.2. Хроматограмма равновесного пара пробы природной воды, загрязняемой сточными водами химкомбината, на колонке с 10 % FFAP на хромосорбе W-AW



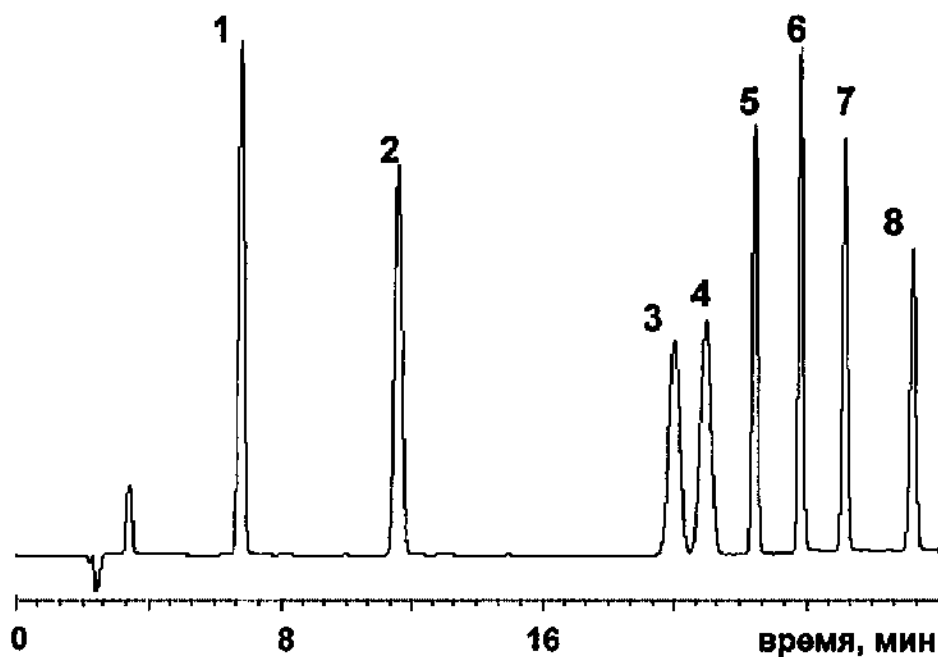
а) градуировочный раствор; б) водопроводная вода
 1 – дихлорметан; 2 – трихлорметан; 3 – 1,2-дихлорэтан; 4 – тетрахлорметан;
 5 – трихлорэтилен; 6, 7, 9, 10 – неидентифицированные пики; 8 – тетрахлорэтилен

Рис. А.3. Хроматограмма ЛХУ (колонка НР-5, ЭЗД)



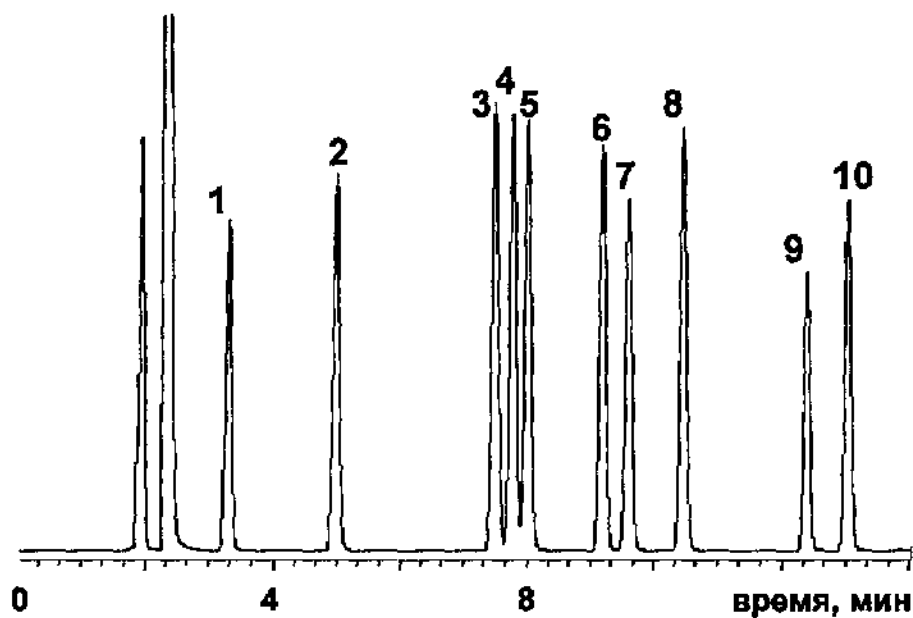
1 – дихлорметан; 2 – трихлорметан; 3 – 1,2-дихлорэтан;
 4 – тетрахлорметан; 5 – трихлорэтилен; 6 – тетрахлорэтилен;
 7 – хлорбензол; 8 – 2-хлортолуол

Рис.А.4. Хроматограмма ЛХУ (колонка НР-5, ПИД)



1 – бензол, 2 – толуол, 3 – этилбензол, 4 – п-ксилол, 5 – стирол, 6 – кумол,
7 – пропилбензол, 8 – 1,2,4-триметилбензол

Рис. А.5. Хроматограмма ЛАУ (колонка НР-5, ФИД)



1 – бензол; 2 – толуол; 3 – этилбензол; 4 – п-ксилол; 5 – м-ксилол;
6 – кумол; 7 – о-ксилол; 8 – пропилбензол; 9 – стирол;
10 – 1,2,4-триметилбензол

Рис. А.6. Хроматограмма ЛАУ (колонка ВР 21, ПИД)

Приложение В

Методики приготовления аттестованных растворов

В.1. Методика приготовления аттестованного раствора ацетона АР1-АЦ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации ацетона газохроматографическим методом

В.1.1. Назначение и область применения

Методика предназначена для руководства при приготовлении аттестованного раствора, используемого для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации ацетона в природных и очищенных сточных водах газохроматографическим методом.

В.1.2. Метрологические характеристики

В.1.2.1. Аттестованное значение массовой концентрации ацетона в растворе АР1-АЦ составляет $1,00 \text{ мг/см}^3$.

В.1.2.2. Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации ацетона в растворе АР1-АЦ ($P = 0,95$) равны $0,016 \text{ мг/см}^3$.

В.1.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.1.3.1. Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 см^3 – 1 шт.

В.1.3.2. Пипетка градуированная 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью 1 см^3 – 1 шт.

В.1.3.3. Стакан, В-1, ТХС по ГОСТ 25536-82 вместимостью 600 см^3 – 1 шт.

В.1.3.4. Термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения от 0°C до 100°C и ценой деления не более $0,5^\circ\text{C}$.

В.1.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

В.1.4.1. Ацетон по ТУ-2633-039-44493179-00, ос.ч., с массовой долей основного вещества не менее 99,8 %, плотность 0,790 г/см³ при температуре 20 °С.

В.1.4.2. Вода, очищенная от ацетона (см. 15.4.9.1.1).

В.1.5. Процедура приготовления аттестованного раствора АР1-АЦ

В мерную колбу вместимостью 500 см³ вносят около 250 см³ воды, очищенной от ацетона. Градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ добавляют 0,63 см³ ацетона с температурой (20,0±0,5) °С. Доводят до метки очищенной от ацетона водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию ацетона 1,00 мг/см³.

В.1.6. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора

В.1.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации ацетона X , мг/см³, в аттестованном растворе АР1-АЦ рассчитывают по формуле

$$X = \frac{\rho \cdot V \cdot 1000}{V_1}, \quad (\text{В.1})$$

где V – объем ацетона, отбираемый пипеткой, см³;

ρ – плотность ацетона при 20 °С, г/см³;

V_1 – объем мерной колбы, см³.

В.1.6.2. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-АЦ Δ , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta = X \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{В.2})$$

где μ – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации «ос.ч», %;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема ацетона, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³.

Абсолютная погрешность установления аттестованного значения массовой концентрации ацетона в растворе AP1-АЦ равна

$$\Delta = 1 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{99,8}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,63}\right)^2} = 0,016 \text{ мг/см}^3.$$

В.1.7. Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

В.1.8. Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 месяцев.

В.1.9. Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации ацетона, погрешности ее установления и даты приготовления.

В.1.10. Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-АЦ хранят в плотно закрытой склянке не более 7 суток при температуре 4-6 °С.

В.2. Методика приготовления аттестованных смесей для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации ЛХУ газохроматографическим методом

В.2.1. Назначение и область применения

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

В.2.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных смесей приведены в таблице В.1.

Таблица В.1

Метрологические характеристики аттестованных смесей ЛХУ

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

В.2.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.2.3.1. Термометр по ГОСТ 29224-91 любого типа с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С с ценой деления не более 0,5 °С.

В.2.3.2. Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 вместимостью 10 мм³ – 2 шт.

В.2.3.3. Микрошприцы компании «Hamilton» вместимостью: 25 мм³ – 1 шт.; 50 мм³ – 1 шт.; 100 мм³ – 1 шт.; 250 мм³ – 1 шт.

В.2.3.4. Пипетка градуированная 1-го класса точности, исполнения 1 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 0,5 см³ – 1 шт.

В.2.3.5. Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 2 шт.; 100 см³ – 1 шт.

В.2.4. Исходные компоненты аттестованных смесей

В.2.4.1. Государственный стандартный образец состава дихлорметана с массовой долей основного вещества 99,9 % ГСО 3306-85 или дихлорметан (метиленхлорид) с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % по ТУ 2631-019-44493179-98, х.ч.

В.2.4.2. Государственный стандартный образец состава трихлорметана с массовой долей основного вещества 99,88 % ГСО 7288-96 или трихлорметан (хлороформ) с массовой долей основного вещества не менее 99,5 % по ТУ 2631-066-44493179-01, х.ч.

В.2.4.3. Государственный стандартный образец состава 1,2-дихлорэтана с массовой долей основного вещества 99,6% ГСО 7332-96 или 1,2-дихлорэтан с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % по ТУ 2631-085-44493179-02, х.ч.

В.2.4.4. Государственный стандартный образец состава тетрахло-рэтлена с массовой долей основного вещества не менее 99 % ГСО 7212-95 или тетрахлорэтилен с массовой долей основного вещества не менее 99,5 % по ТУ 2631-031-44493179-99, х.ч.

В.2.4.5. Государственный стандартный образец состава тетра-хлорметана с массовой долей основного вещества 99,88% ГСО 7213-95 или тетрахлорметан (углерод четырёххлористый) с массовой долей основного вещества не менее 99,8% по ГОСТ 20288-74, х.ч.

В.2.4.6. Государственный стандартный образец состава хлорбен-зола с массовой долей основного вещества не менее 99,3 %

ГСО 7142-95 или хлорбензол с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % по ТУ 2631-028-44493179-99, ч.д.а.

В.2.4.7. Трихлорэтилен с массовой долей основного вещества не менее 99,5 % по ТУ 2631-095-44493179-05, х.ч.

В.2.4.8. 2-Хлортолуол, имп., кат. номер 11,191-0, фирма ALDRICH, с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

В.2.4.9. Изопропиловый спирт (2-пропанол) по ТУ 6-09-402-85, х.ч.

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

В.2.4.11. Природная питьевая бутилированная вода с минерализацией не более 0,5 г/дм³ (не содержащая ЛХУ).

В.2.5. Приготовление водных растворов изопропилового спирта и ацетона, 1:1

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

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

В.2.6. Процедура приготовления аттестованных смесей

В.2.6.1. Перед проведением операций по приготовлению аттестованных смесей необходимо ГСО или реактивы выдержать в течение часа при температуре (20±2) °С.

В.2.6.2. Для приготовления аттестованной смеси АС1-ЛХУ в мерную колбу вместимостью 25 см³ приливают приблизительно 24 см³ водного раствора изопропилового спирта (или ацетона), микрошприцем вместимостью 50 мм³ вносят по 50 мм³ дихлорметана и 1,2-дихлорэтана, 40 мм³ трихлорметана, по 30 мм³ тетрахлорметана, три- и тетра-хлорэтилена, микрошприцем вместимостью 25 мм³ вносят по 20 мм³ хлорбензола и 2-хлортолуола. Доводят смесь ЛХУ до отметки водным раствором изопропилового спирта (или ацетона) и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Полученной смеси АС1-ЛХУ приписывают массовые концентрации, приведенные в таблице В.1.

В.2.6.3. Для приготовления аттестованной смеси АС2-ЛХУ в мерную колбу вместимостью 10 см^3 приливают приблизительно 9 см^3 водного раствора изопропилового спирта (или ацетона), микрошприцем вместимостью 250 мм^3 вносят 150 мм^3 тетрахлорметана, микрошприцем вместимостью 100 мм^3 по 60 мм^3 дихлорметана, трихлорметана, трихлорэтилена и тетрахлорэтилена, микрошприцем вместимостью 50 мм^3 вносят 40 мм^3 1,2-дихлорэтана, микрошприцем вместимостью 25 мм^3 по 20 мм^3 хлорбензола и 2-хлортолуола. Доводят смесь ЛХУ до отметки раствором изопропилового спирта (или ацетона) и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Полученной смеси АС2-ЛХУ приписывают массовые концентрации, приведенные в таблице В.1.

В.2.6.4. Для приготовления аттестованной смеси АС3-ЛХУ в мерную колбу вместимостью 25 см^3 приливают приблизительно 24 см^3 водного раствора изопропилового спирта (или ацетона), градуированной пипеткой вместимостью $0,5\text{ см}^3$ вносят $0,3\text{ см}^3$ (300 мм^3) тетрахлорметана, микрошприцем вместимостью 100 мм^3 вносят 90 мм^3 дихлорметана, по 80 мм^3 трихлорметана и тетрахлорэтилена, 70 мм^3 трихлорэтилена, микрошприцем вместимостью 50 мм^3 вносят 50 мм^3 1,2-дихлорэтана, микрошприцем вместимостью 25 мм^3 – по 20 мм^3 хлорбензола и 2-хлортолуола. Доводят смесь ЛХУ до отметки раствором изопропилового спирта (или ацетона) и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Полученной смеси АС3-ЛХУ приписывают массовые концентрации, приведенные в таблице В.1.

В.2.6.5. Для приготовления аттестованной смеси АС4-ЛХУ в мерную колбу вместимостью 100 см^3 приливают приблизительно 99 см^3 водного раствора изопропилового спирта (или ацетона), микрошприцем вместимостью 100 мм^3 вносят по 100 мм^3 дихлорметана и 1,2-дихлорэтана, микрошприцем вместимостью 10 мм^3 вносят $6,0\text{ мм}^3$ трихлорметана, $4,0\text{ мм}^3$ трихлорэтилена и по $2,0\text{ мм}^3$ тетрахлорэтилена и тетрахлорметана. Доводят смесь ЛХУ до отметки раствором изопропилового спирта (или ацетона) и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Полученной смеси АС4-ЛХУ приписывают массовые концентрации, приведенные в таблице В.1.

В.2.7. Расчет метрологических характеристик аттестованных смесей

В.2.7.1. Аттестованное значение массовой концентрации ЛХУ C_j , мг/см^3 (мкг/мм^3), в аттестованных смесях АС1-ЛХУ, АС2-ЛХУ, АС3-ЛХУ, АС4-ЛХУ рассчитывают по формуле

$$C_j = \frac{\rho \cdot V_j \cdot 1000}{V_m \cdot 1000} = \frac{\rho \cdot V_j}{V_m}, \quad (\text{B.3})$$

где V_j – объем реактива, отбираемый микрошприцем или пипеткой, мм³;

ρ – плотность j -того ЛХУ при 20 °С, г/см³;

V_m – вместимость мерной колбы, см³.

В.2.7.2. Расчет погрешности установления массовой концентрации ЛХУ в аттестованных смесях АС1-ЛХУ, АС2-ЛХУ, АС3-ЛХУ, АС4-ЛХУ Δ_j , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_j = C_j \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_j}}{V_j}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_m}}{V_m}\right)^2}, \quad (\text{B.4})$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли

основного вещества в ГСО или реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества, приписанная ГСО или реактиву, %;

Δ_{V_j} – предельное значение возможного отклонения объема ЛХУ, отбираемого микрошприцем или пипеткой, от номинального значения, мм³;

Δ_{V_m} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

В.2.7.3. Погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации ЛХУ в аттестованной смеси АС1-ЛХУ равны:

– для дихлорметана ($\Delta_{\text{ДХМ}}$)

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

– для трихлорметана ($\Delta_{\text{ТХМ}}$)

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

– для 1,2-дихлорэтана ($\Delta_{\text{ДХЭ}}$)

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

– для тетрахлорметана ($\Delta_{\text{ТeXM}}$)

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

– для трихлорэтилена ($\Delta_{\text{ТХЭ}}$)

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

– для тетрахлорэтилена ($\Delta_{\text{ТeXЭ}}$)

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

– для хлорбензола ($\Delta_{\text{ХБ}}$)

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

– для 2-хлортолуола ($\Delta_{\text{ХТ}}$)

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

В.2.7.4. Погрешность установления аттестованного значения массовой концентрации ЛХУ в аттестованной смеси АС2-ЛХУ равна:

– для дихлорметана

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

– для трихлорметана

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

– для 1,2-дихлорэтана

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

– для тетрахлорметана

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

– для трихлорэтилена

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

– для тетрахлорэтилена

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

– для хлорбензола

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

– для 2-хлортолуола

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

В.2.7.5. Погрешность установления аттестованного значения массовой концентрации ЛХУ в аттестованной смеси АСЗ-ЛХУ равна:

- для дихлорметана

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

– для трихлорметана

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

– для 1,2-дихлорэтана

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

– для тетрахлорметана

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

– для трихлорэтилена

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

– для тетрахлорэтилена

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

– для хлорбензола

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

– для 2-хлортолуола

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

В.2.7.6. Погрешность установления аттестованного значения массовой концентрации ЛХУ в аттестованной смеси АС4-ЛХУ равна:

– для дихлорметана

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

– для трихлорметана

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

– для 1,2-дихлорэтана

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

– для тетрахлорметана

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

– для трихлорэтилена

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

– для тетрахлорэтилена

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

В.2.8. Требования безопасности

В.2.8.1. При приготовлении аттестованной смеси соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

В.2.8.2. См. 15.5.5.2.

В.2.8.3. См. 15.3.5.3.

В.2.9. Требования к квалификации операторов

Аттестованные смеси должен готовить специалист с высшим

профессиональным образованием.

В.2.10. Требования к маркировке

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

В.2.11. Условия хранения

В.2.11.1. Аттестованную смесь АС1-ЛХУ хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике при температуре от 4 °С до 6 °С в течение 2 недель.

В.2.11.2. Аттестованные смеси АС2-ЛХУ и АС3-ЛХУ хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике при температуре от 4 °С до 6 °С не более 7 сут.

В.2.11.3. Аттестованную смесь АС4-ЛХУ хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике при температуре от 4 °С до 6 °С не более 2 сут.

В.3. Методика приготовления аттестованной смеси АС-ЛАУ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации ЛАУ газохроматографическим методом

В.3.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованной смеси, предназначенной для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации ЛАУ в питьевых, природных и очищенных сточных водах газохроматографическим методом с использованием АРП.

В.3.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованной смеси приведены в таблице В.2.

Таблица В.2
Метрологические характеристики аттестованной смеси АС-ЛАУ

Наименование ЛАУ	Аттестованное значение массовой концентрации ЛАУ, мг/см ³ (мкг/мм ³)	Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации ЛАУ (P = 0,95), мг/см ³ (мкг/мм ³)
Бензол	0,879	±0,011
Толуол	0,867	±0,010
Этилбензол	0,867	±0,0091
о-Ксилол	0,880	±0,0099
м-Ксилол	0,864	±0,0092
п-Ксилол	0,861	±0,0092
Стирол	0,906	±0,010
Кумол	0,689	±0,0073
Пропилбензол	0,688	±0,016
1,2,4-Триметилбензол	0,703	±0,016

В.3.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.3.3.1. Термометр по ГОСТ 29224-91 любого типа с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С с ценой деления не более 0,5 °С.

В.3.3.2. Микрошприц компании «Hamilton» вместимостью 25 мм³ – 1 шт.

В.3.3.3. Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 25 см³ – 1 шт.

В.3.4. Исходные компоненты аттестованной смеси

В.3.4.1. Государственный стандартный образец состава бензола с массовой долей основного вещества 99,3 % ГСО 7141-95 или бензол по ТУ 2631-019-44493179-98, х.ч.

В.3.4.2. Государственный стандартный образец состава толуола с массовой долей основного вещества не менее 99,7 % ГСО 7814-2000 или толуол особой чистоты ОС.Ч. 22-5 по ТУ 2632-065-44493179-01 с изм.1 (при отсутствии ГСО).

В.3.4.3. Стандартный образец состава этилбензола СОП 0034-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,9 % .

В.3.4.4. Стандартный образец состава о-ксилола СОП 0020-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,6 % или о-ксилол по ТУ 6-09-915-76, х.ч.

В.3.4.5. Стандартный образец состава м-ксилола СОП 0015-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % или м-ксилол по ТУ 6-09-45-56-77, х.ч.

В.3.4.6. Стандартный образец состава п-ксилола СОП 0022-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,8 % или п-ксилол по ТУ 6-09-4609-78, х.ч.

В.3.4.7. Стандартный образец состава кумола СОП 0014-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,9 % или кумол по ТУ 6-09-43-55-77, х.ч.

В.3.4.8. Стирол импортный кат. номер S4972, с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %, фирмы ALDRICH.

В.3.4.9. Пропилбензол импортный кат. номер P5,240-7, с массовой долей основного вещества не менее 99,8%, фирмы ALDRICH.

В.3.4.10. Стандартный образец состава 1,2,4-триметилбензола СОП 0035-03 СТХ с массовой долей основного вещества не менее 99,0 % или 1,2,4 – триметилбензол импортный кат. номер T7,360-1, с массовой долей основного вещества не менее 98 %, фирмы ALDRICH.

В.3.4.11. Изопропиловый спирт (2-пропанол) по ТУ 6-09-402-85, х.ч.

В.3.4.12. Ацетон особой чистоты ОС.Ч. 9-5 ОП-2 по ТУ 2633-039-44493179-00.

В.3.5. Процедура приготовления аттестованной смеси АС-ЛАУ

В.3.5.1. Перед проведением операций по приготовлению аттестованной смеси необходимо ГСО или реактивы выдержать в течение часа при температуре (20 ± 2) °С.

В.3.5.2. Для приготовления аттестованной смеси АС-ЛАУ в мерную колбу вместимостью 25 см³ приливают приблизительно 24 см³ изопропилового спирта (или ацетона), микрошприцем вместимостью 25 мм³ вносят по 25 мм³ (0,025 см³) бензола, толуола, этилбензола, о-, м-, п-ксилола и стирола, по 20 мм³ (0,020 см³) изопропилбензола, пропилбензола и 1,2,4 – триметилбензола. Доводят смесь ЛАУ до метки

изопропиловым спиртом (или ацетоном) и осторожно перемешивают, переворачивая колбу вверх-вниз. Полученной смеси АС-ЛАУ приписывают массовые концентрации, приведенные в таблице В.2.

В.3.6. Расчет метрологических характеристик аттестованной смеси

В.3.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации ЛАУ C_j , мг/см³ (мкг/мм³), в аттестованной смеси рассчитывают по формуле

$$C_j = \frac{\rho \cdot V_j \cdot 1000}{V_m}, \quad (\text{В.5})$$

где ρ – плотность j -того ЛАУ при 20 °С, г/см³;

V_j – объем j -того ЛАУ, отбираемый микрошприцем, см³;

1000 – коэффициент перевода граммов в миллиграммы (г/мг);

V_m – вместимость мерной колбы, см³.

В.3.6.2. Расчет погрешности установления массовой концентрации ЛАУ в аттестованной смеси ЛАУ Δ_j , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_j = C_j \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_j}}{V_j}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_m}}{V_m}\right)^2}, \quad (\text{В.6})$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в ГСО или реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества, приписанная ГСО или реактиву, %;

Δ_{V_j} – предельное значение возможного отклонения объема ЛАУ, отбираемого микрошприцем, от номинального значения, мм³;

Δ_{V_m} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

В.3.6.3. Погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации ЛАУ в аттестованной смеси АС-ЛАУ равны:

– для бензола (Δ_B)

$$\Delta_B = 0,879 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,7}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,25}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,011 \text{ мг/см}^3;$$

– для толуола (Δ_T)

$$\Delta_T = 0,867 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,25}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,010 \text{ мг/см}^3;$$

– для этилбензола ($\Delta_{ЭБ}$)

$$\Delta_{ЭБ} = 0,867 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,25}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,0091 \text{ мг/см}^3;$$

– для п-ксилола ($\Delta_{п-К}$)

$$\Delta_{п-К} = 0,861 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,25}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,0092 \text{ мг/см}^3;$$

– для о-ксилола ($\Delta_{о-К}$)

$$\Delta_{о-К} = 0,880 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,4}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,25}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,0099 \text{ мг/см}^3;$$

– для м-ксилола ($\Delta_{м-К}$)

$$\Delta_{м-К} = 0,864 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,25}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,0092 \text{ мг/см}^3;$$

– для стирола (Δ_C)

$$\Delta_C = 0,906 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,25}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,010 \text{ мг/см}^3;$$

– для кумола (Δ_K)

$$\Delta_K = 0,689 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,25}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,0073 \text{ мг/см}^3;$$

– для пропилбензола ($\Delta_{ПБ}$)

$$\Delta_{ПБ} = 0,688 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,25}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,016 \text{ мг/см}^3;$$

– для 1,2,4 – триметилбензола ($\Delta_{ТМБ}$)

$$\Delta_{ТМБ} = 0,703 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,25}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,016 \text{ мг/см}^3.$$

В.3.7. Требования безопасности

В.3.7.1. При приготовлении аттестованной смеси соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

В.3.7.2. См. 15.6.5.2.

В.3.7.3. См. 15.3.5.3.

В.3.8. Требования к квалификации операторов

См. В.2.9.

В.3.9. Требования к маркировке

На склянке с аттестованной смесью должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения аттестованной смеси, массовых концентраций ЛАУ в смеси, погрешности их установления и даты приготовления.

В.3.10. Условия хранения

Аттестованную смесь АС-ЛАУ хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике при температуре от 4 °С до 6 °С в течение 2 недель.

В.4. Методика приготовления аттестованных растворов ГХБ, альфа-ГХЦГ, бета-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, дигидрогептахлора, дикофола, 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ, трифлуралина для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации пестицидов газохроматографическим методом

В.4.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации ГХБ, альфа-ГХЦГ, бета-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, дигидрогептахлора, дикофола, 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ, трифлуралина в природных и очищенных сточных водах газохроматографическим методом.

В.4.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов хлорорганических пестицидов приведены в таблице В.3.

Таблица В.3

Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Массовая доля пестицида в реактиве, %	Значение характеристики для аттестованного раствора		
		АР1-П	АР2-П	АР3-П
Аттестованное значение массовой концентрации пестицида, мг/см ³	-	1000	10,00	0,200
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации пестицида (P = 0,95), мг/см ³	99	±11	±0,15	±0,004
	98	±21	±0,23	±0,005
	97	±31	±0,33	±0,007

В.4.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.4.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

В.4.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 10 шт.; 100 см³ – 5 шт.

В.4.3.3. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 1 см³ – 20 шт.

В.4.3.4. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-14/8 по ГОСТ 25336-82 – 5 шт.

В.4.3.5. Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 5 шт.

В.4.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

В.4.4.1. Индивидуальные пестициды гарантированной степени чистоты с известным содержанием основного вещества не менее 97 %.

В.4.4.2. н-Гексан по ТУ 2631-003-05807999-98, х.ч.

В.4.4.3. Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

В.4.5. Процедура приготовления аттестованных растворов пестицидов

В.4.5.1. Подготовка к приготовлению аттестованных растворов пестицидов

Перед проведением операций по приготовлению растворов пестицидов весовым методом необходимо препараты пестицидов и растворитель (гексан или ацетон) выдержать в течение двух часов в рабочем помещении. Процедура приготовления аттестованных растворов одинакова для всех пестицидов.

В.4.5.2. Приготовление аттестованного раствора АР1-П

Для приготовления аттестованного раствора АР1-П взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,0500 г пестицида, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 50 см³, растворяют в небольшом количестве растворителя и доводят объём до метки на колбе спустя 2-3 ч после растворения пестицида. Полученному раствору приписывают концентрацию 1000 мкг/см³.

В.4.5.3. Приготовление аттестованного раствора АР2-П

Отбирают 1,0 см³ аттестованного раствора АР1-П градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см³. Объём раствора доводят до метки на колбе растворителем и тщательно перемешивают. Полученному раствору приписывают концентрацию 10,00 мкг/см³.

В.4.5.4. Приготовление аттестованного раствора АР3-П

Отбирают 1,0 см³ аттестованного раствора АР2-П градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ и переносят его в мерную колбу вместимостью 50 см³. Объём раствора доводят до метки на колбе растворителем и тщательно перемешивают. Полученному раствору приписывают концентрацию 0,200 мкг/см³.

В.4.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

В.4.6.1. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-П

Аттестованное значение массовой концентрации пестицида C_1 , мкг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m \cdot 1000 \cdot 1000}{V}, \quad (\text{B.7})$$

где m – масса навески пестицида, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3 .

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-П Δ_1 , мкг/см^3 , выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.8})$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества пестицида, приписанная реактиву, %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 .

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР1-П при массовой доле основного вещества пестицида 99 %, 98 % и 97 %, соответственно, равна

$$\Delta_1 = 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{99}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,0500}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 11 \text{ мкг/см}^3;$$

$$\Delta_1 = 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{98}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,0500}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 21 \text{ мкг/см}^3;$$

$$\Delta_1 = 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{3}{97}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,0500}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 31 \text{ мкг/см}^3.$$

В.4.6.2. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР2-П

Аттестованное значение массовой концентрации пестицида C_2 , мкг/см^3 , рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \quad (\text{B.9})$$

где V_1 – объем раствора АР1-П, отбираемый пипеткой, см^3 ;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3 .

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-П Δ_2 , мкг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{B.10})$$

где Δ_2 – предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-П, мкг/см³;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³;

Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР2-П при массовой доле основного вещества пестицида 99 %, 98 % и 97 %, соответственно, равна

$$\Delta_2 = 10,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{11}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,15 \text{ мкг/см}^3;$$

$$\Delta_2 = 10,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{21}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,23 \text{ мкг/см}^3;$$

$$\Delta_2 = 10,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{31}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,33 \text{ мкг/см}^3.$$

В.4.6.3. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР3-П

Аттестованное значение массовой концентрации пестицида C_3 , мкг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_3}{V}, \quad (\text{B.11})$$

где V_3 – объем раствора АР2-П, отбираемый пипеткой, см³.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР3-П выполняют по формуле

$$\Delta_3 = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.12})$$

где Δ_3 – предел возможных значений погрешности приготовления ат-

тестованного раствора АРЗ-П, мкг/см³;

Δ_{V_3} – предельное значение возможного отклонения V_3 от номинального значения, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АРЗ-П при массовой доле основного вещества пестицида 99 %, 98 % и 97 %, соответственно, равна

$$\Delta_3 = 0,200 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,15}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,004 \text{ мкг/см}^3;$$

$$\Delta_3 = 0,200 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,23}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,005 \text{ мкг/см}^3;$$

$$\Delta_3 = 0,200 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,33}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,007 \text{ мкг/см}^3.$$

В.4.7. Условия хранения

Аттестованные растворы АР1-П следует хранить в темной, плотно закрытой склянке в холодильнике не более 6 мес.

Аттестованные растворы АР2-П и АРЗ-П следует хранить в темной, плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

В.5. Методика приготовления аттестованных растворов АР-ДХАН и АР-ТХАН для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации гербицидов далапон-натрия и трихлорацетата натрия газохроматографическим методом

В.5.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов АР-ДХАН и АР-ТХАН, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации далапон-

натрия и ТХАН в природных и очищенных сточных водах газохроматографическим методом.

В.5.2. Метрологические характеристики

Аттестованное значение массовой концентрации далапон-натрия и ТХАН в аттестованных растворах АР-ДХАН и АР-ТХАН составляет 1,00 мг/см³, границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации при принятой вероятности Р = 0,95 равны ±0,030 мг/см³.

В.5.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.5.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

В.5.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см³ – 2 шт.

В.5.3.3. Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

В.5.3.4. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-14/8 или СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

В.5.3.5. Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 2 шт.

В.5.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

В.5.4.1. Натрий 2,2-дихлорпропионат по ТУ 6-09-08-1752-84, ч., или кислота 2,2-дихлорпропионовая по ТУ 6-09-08-1752-84, ч., с содержанием основного вещества не менее 97 %.

В.5.4.2. Трихлорацетат натрия, ОСО 113-04-095-91 или трихлоруксусной кислоты натриевая соль по ТУ 6-09-11-840-77, ч., или трихлоруксусная кислота по ТУ 6-09-1926-77, ч., с содержанием основного вещества не менее 97 %.

В.5.4.3. Бутанол-1 (бутиловый спирт) по ГОСТ 6006-78, ч.д.а.

В.5.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

В.5.5.1. Перед проведением операций по приготовлению растворов

необходимо исходные компоненты аттестованных растворов (см. В.5.4) выдержать в течение двух часов в рабочем помещении.

В.5.5.2. Для приготовления аттестованного раствора АР-ДХАН на весах высокого класса точности отвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 0,050 г натрия 2,2-дихлорпропионата или 0,043 г 2,2-дихлорпропионовой кислоты. Количественно переносят навеску из бюкса через воронку в мерную колбу вместимостью 50 см³, тщательно промывая бюкс бутанолом из пипетки, растворяют препарат, затем доводят до метки бутанолом и перемешивают.

Полученному раствору приписывают концентрацию далапон-натрия 1,00 мг/см³.

В.5.5.3. Для приготовления аттестованного раствора АР-ТХАН на весах высокого класса точности отвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 0,050 г трихлорацетата натрия или 0,044 г трихлоруксусной кислоты. Количественно переносят навеску из бюкса через воронку в мерную колбу вместимостью 50 см³, тщательно промывая бюкс бутанолом из пипетки, растворяют препарат, затем доводят до метки бутанолом и перемешивают.

Полученному раствору приписывают концентрацию ТХАН 1,00 мг/см³.

В.5.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Аттестованное значение массовой концентрации далапон-натрия или ТХАН C , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 1000 \cdot f}{V}, \quad (\text{В.13})$$

где m – масса навески вещества, г;

f – коэффициент пересчета массы кислоты на массу соответствующей натриевой соли (если для приготовления раствора использовали кислоту); $f = 1,16$ для 2,2 –дихлорпропионовой кислоты и $f = 1,14$ для трихлоруксусной кислоты);

V – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности приготовления аттестованных растворов Δ , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{В.14})$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли

основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества гербицида, приписанная реактиву, %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_v – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 .

Погрешность приготовления аттестованных растворов при массовой доле основного вещества в используемых препаратах не менее 97 % равна

$$\Delta = 1,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{3}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,050}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,030 \text{ мг/см}^3.$$

В.5.7. Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях. Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

В.5.8. Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее года.

В.5.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины массовой концентрации гербицида в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

В.5.10. Условия хранения

Аттестованные растворы АР-ДХАН и АР-ТХАН следует хранить в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

В.6. Методика приготовления аттестованного раствора АР-ДХА для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации 3,4-ДХА газохроматографическим методом

В.6.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора АР-ДХА, предназначенного для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации 3,4-ДХА в природных и очищенных сточных водах газохроматографическим методом.

В.6.2. Метрологические характеристики

Аттестованное значение массовой концентрации 3,4-ДХА в аттестованном растворе АР-ДХА составляет 0,100 мг/см³, границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации при принятой вероятности $P = 0,95$ равны $\pm 0,0031$ мг/см³.

В.6.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.6.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более 0,0002 г.

В.6.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см³ – 2 шт.

В.6.3.3. Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

В.6.3.4. Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

В.6.3.5. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

В.6.3.6. Воронка лабораторная, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 1 шт.

В.6.4. Исходные компоненты аттестованного раствора

В.6.4.1. 3,4-дихлоранилин (3,4-ДХА) по ТУ 6-09-11-1325-79, ч., или импортный препарат, с содержанием основного вещества не менее 97%.

В.6.4.2. Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

В.6.5. Процедура приготовления аттестованного раствора

В.6.5.1. Перед приготовлением раствора 3,4-ДХА и ацетон выдерживают в течение двух часов в рабочем помещении.

В.6.5.2. Для приготовления основного раствора 3,4-ДХА на весах высокого класса точности отвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 0,050 г 3,4-ДХА. Количественно переносят навеску из бюкса через воронку в мерную колбу вместимостью 50 см³, тщательно промывая бюкс ацетоном из пипетки, растворяют препарат, затем доводят до метки ацетоном и перемешивают.

Полученному раствору приписывают концентрацию 3,4-ДХА 1,00 мг/см³.

В.6.5.3. Для приготовления аттестованного раствора АР-ДХА отбирают пипеткой с одной отметкой 5,00 см³ основного раствора 3,4-ДХА, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см³, затем доводят раствор в колбе до метки ацетоном и перемешивают.

Полученному раствору приписывают концентрацию 3,4-ДХА 0,100 мг/см³.

В.6.6. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора

Аттестованное значение массовой концентрации 3,4-ДХА в основном растворе C , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V}, \quad (\text{В.15})$$

где m – масса навески вещества, г;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Аттестованное значение массовой концентрации 3,4-ДХА в аттестованном растворе АР-ДХА C_1 , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{C \cdot V_1}{V}, \quad (\text{В.16})$$

где V_1 – объем основного раствора, отбираемый пипеткой, см³.

Расчет погрешности приготовления основного раствора 3,4-ДХА Δ , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.17})$$

где Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли

основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества, приписанная реактиву, %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР-ДХА Δ_1 , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.18})$$

где Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³.

Погрешность приготовления основного раствора 3,4-ДХА равна

$$\Delta = 1,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{3}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,050}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,030 \text{ мг/см}^3.$$

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР-ДХА равна

$$\Delta_1 = 0,10 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,030}{1,00}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5,00}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,0031 \text{ мг/см}^3.$$

Массовая концентрация 3,4-ДХА в растворе АР-ДХА отличается от приписанного значения не более чем на 0,0031 мг/см³.

В.6.7. Требования безопасности

При приготовлении аттестованных растворов следует соблюдать общие требования техники безопасности в химических лабораториях.

В.6.8. Требования к квалификации операторов

См. В.1.8.

В.6.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации 3,4-ДХА, погрешности ее установления и даты приготовления.

В.6.10. Условия хранения

Основной аттестованный раствор 3,4-ДХА хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 6 мес. Аттестованный раствор АР-ДХА хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес.

В.7. Методика приготовления аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4-Д для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д газохроматографическим методом

В.7.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4-Д, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в природных и очищенных сточных водах газохроматографическим методом.

В.7.2. Метрологические характеристики

Аттестованное значение массовой концентрации МЦПА или 2,4-Д в аттестованных растворах АР-МЦПА и АР-2,4-Д составляет 1,00 мг/см³, границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации при принятой вероятности $P = 0,95$ равны $\pm 0,011$ мг/см³.

В.7.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.7.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

В.7.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см³ – 2 шт.

В.7.3.3. Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

В.7.3.4. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-14/8 или СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

В.7.3.5. Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 2 шт.

В.7.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

В.7.4.1. Государственные стандартные образцы (далее – ГСО): ГСО 7648-99 или ГСО 9105-2008 состава пестицида 2,4-Д (2,4-Д, кислоты); ГСО 8627-2004 состава пестицида МЦПА или препараты МЦПА и 2,4-Д, гарантированной степени чистоты, импортные с содержанием основного вещества не менее 99 %.

В.7.4.2. Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

В.7.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

В.7.5.1. Перед проведением операций по приготовлению растворов необходимо препараты МЦПА и 2,4-Д и ацетон выдержать в течение двух часов в рабочем помещении.

В.7.5.2. Для приготовления аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4-Д на весах высокого класса точности отвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 0,050 г каждого из препаратов.

Количественно переносят навески из бюксов через воронки в мерные колбы вместимостью 50 см³, тщательно промывая бюксы ацетоном из пипетки. Добавляют в колбу примерно на 3/4 объема ацетон и растворяют препараты в течение 2 ч, затем доводят до метки ацетоном и перемешивают.

Полученным растворам приписывают массовую концентрацию МЦПА и 2,4-Д 1,00 мг/см³.

В.7.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4-Д

Аттестованное значение массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д, мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V}, \quad (\text{В.19})$$

где m – масса навески МЦПА или 2,4-Д, г;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности приготовления аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4-Д Δ , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{В.20})$$

где Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества гербицида, приписанная реактиву, %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Погрешность приготовления аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4-Д равна

$$\Delta = 1,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,050}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,011 \text{ мг/см}^3.$$

В.7.7. Требования безопасности

См. В.5.7.

В.7.8. Требования к квалификации операторов

См. В.5.8.

В.7.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

В.7.10. Условия хранения

Аттестованные растворы АР-МЦПА и АР-2,4-Д следует хранить в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 6 мес.

В.8. Методика приготовления аттестованного раствора жиров АР-Ж

В.8.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора жиров, предназначенного для установления градуировочной характеристики приборов и контроля точности результатов измерений массовых концентраций жиров ИК-фотометрическим методом.

В.8.2. Метрологические характеристики

Аттестованное значение массовой концентрации жиров в растворе АР-Ж составляет $1,00 \text{ мг/см}^3$; границы погрешности установления аттестованного значения не превышают $\pm 0,021 \text{ мг/см}^3$ при $P = 0,95$.

В.8.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.8.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

В.8.3.2. Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см^3 – 1 шт.

В.8.3.3. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

В.8.3.4. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 1 шт.

В.8.3.5. Шпатель по ГОСТ 9147-80.

В.8.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

В.8.4.1. Тристеарин по ТУ 6-09-07-926-77, ч., очищенный согласно 17.2.9.1.5, с содержанием основного вещества в препарате не менее 98 %.

В.8.4.2. Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74, х.ч., или ТУ 6-09-3219-84, ос.ч.

В.8.5. Процедура приготовления аттестованного раствора жиров АР-Ж

Взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,050 г очищенного тристеарина. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 50 см³, растворяют в четыреххлористом углероде, доводят объем раствора до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию жиров 1,00 мг/см³.

В.8.6. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора

В.8.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации жиров в растворе АР-Ж C , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V}, \quad (\text{В.21})$$

где m – масса навески тристеарина, г;

V – вместимость мерной колбы, см³.

В.8.6.2. Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР-Ж Δ , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{В.22})$$

где Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли
основного вещества в реактиве от приписанного значения μ ;
 μ – массовая доля основного вещества (тристеарина) в реактиве,
приписанная реактиву;
 Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;
 m – масса навески тристеарина, г;
 Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости
мерной колбы от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР-Ж равен

$$\Delta = 1,0 \sqrt{\left(\frac{2}{98}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,050}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,021 \text{ мг/см}^3.$$

В.8.7. Требования безопасности

Приготовление раствора АР-Ж необходимо проводить при включенной вытяжной вентиляции. Содержание четыреххлористого углерода в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

В.8.8. Требования к квалификации операторов

См. В.1.8.

В.8.9. Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения раствора, величины массовой концентрации жиров, погрешности ее установления и даты приготовления раствора.

В.8.10. Условия хранения

Аттестованный раствор АР-Ж следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 3 мес.

В.9. Методика приготовления аттестованного раствора бора АР-В для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации бора фотометрическим методом

В.9.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора бора, предназначенного для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации бора в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

В.9.2. Метрологические характеристики

В.9.2.1. Аттестованное значение массовой концентрации бора в аттестованном растворе АР-В составляет 1,00 мг/см³.

В.9.2.2. Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации бора в аттестованном растворе АР-В с вероятностью 0,95 не превышают $\pm 0,0051$ мг/см³.

В.9.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.9.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 53228-2008.

В.9.3.2. Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см³.

В.9.3.3. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82.

В.9.3.4. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

В.9.3.5. Шпатель.

В.9.4. Исходные компоненты аттестованного раствора

В.9.4.1. Кислота борная по ГОСТ 9656-75, ч.д.а., с содержанием основного вещества H_3BO_3 не менее 99,5 %.

В.9.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В.9.5. Процедура приготовления аттестованного раствора АР-В

Для приготовления аттестованного раствора взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 1,430 г борной кислоты. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 250 см^3 , растворяют примерно в 200 см^3 дистиллированной воды, затем доводят объём раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Переносят раствор в плотно закрывающийся полиэтиленовый или полипропиленовый флакон.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию бора 1,00 мг/см^3 .

В.9.6. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР-В

Аттестованное значение массовой концентрации бора C , мг/см^3 , рассчитывают по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot m \cdot 10,81}{V \cdot 61,83}, \quad (\text{В.23})$$

где m – масса навески борной кислоты, г;

10,81 и 61,83 – масса моля бора и борной кислоты, соответственно, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см^3 .

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР-В Δ , мг/см^3 , выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{В.24})$$

где C – приписанное раствору значение массовой концентрации бора, мг/см^3 ;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли

основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;
 μ – массовая доля основного вещества (H_3BO_3) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «ч.д.а.», %;
 Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;
 m – масса навески борной кислоты, г;
 Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 ;
 V – вместимость мерной колбы, см^3 .
 Погрешность приготовления аттестованного раствора АР-В равна

$$\Delta = 1,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0004}{1,430}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 0,0051 \text{ мг/см}^3.$$

В.9.7. Требования безопасности

См. В.1.7.

В.9.8. Требования к квалификации операторов

См. В.1.8.

В.9.9. Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации бора, погрешности ее установления и даты приготовления.

В.9.10. Условия хранения

Аттестованный раствор следует хранить в плотно закрытом полиэтиленовом или полипропиленовом флаконе не более 6 мес.

В.10. Методика приготовления аттестованных растворов сульфида натрия AP1-S, AP2-S для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиамином

В.10.1. Назначение и область применения

Методика предназначена для руководства при приготовлении аттестованных растворов, используемых для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов фотометрическим методом в природных и очищенных сточных водах.

В.10.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов сульфида натрия в пересчете на сероводород приведены в таблице В.4.

Таблица В.4

Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	AP1-S	AP2-S
Аттестованное значение массовой концентрации сероводорода, мкг/см^3	1000	100
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации сероводорода ($P = 0,95$), мкг/см^3	± 22	$\pm 2,4$

В.10.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.10.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

В.10.3.2. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

В.10.3.3. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 3 шт.

В.10.3.4. Бюретка 2-го класса точности исполнения 1, 3 по ГОСТ 29251-91 вместимостью 25 см³.

В.10.3.5. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 1 шт.; 2 см³ – 1 шт.; 5 см³ – 2 шт.

В.10.3.6. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 см³ – 1 шт.; 10 см³ – 2 шт.; 25 см³ – 1 шт.; 50 см³ – 1 шт.

В.10.3.7. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 2 шт.; 50 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 500 см³ – 1 шт.

В.10.3.8. Цилиндр мерный исполнения 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см³ с полиэтиленовой пробкой.

В.10.3.9. Стаканы, тип В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 1 шт.; 150 см³ – 1 шт.; 250 см³ – 1 шт.; 600 см³ – 2 шт.

В.10.3.10. Колбы конические Кн исполнения 1, 2, ТХС с пробками по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 250 см³ – 2 шт.; 1000 см³ – 1 шт.

В.10.3.11. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

В.10.3.12. Пробирка градуированная исполнения 1 по ГОСТ 1770-74.

В.10.3.13. Слянка СН исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 200 см³.

В.10.3.14. Редуктор.

В.10.3.15. Азот нулевой марка «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный, особой чистоты, 1-й сорт по ГОСТ 9293-74.

В.10.3.16. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

В.10.3.17. Шпатель.

В.10.3.18. Флаконы темного стекла с притертыми пробками или закручивающимися крышками для хранения аттестованных растворов вместимостью 100 см³.

В.10.3.19. Слянки для хранения растворов из светлого и темного стекла.

В.10.3.20. Посуда полиэтиленовая с закручивающимися пробками вместимостью 500 см³ для хранения растворов.

В.10.3.21. Кадмий уксуснокислый, 2-водный (ацетат кадмия) по ГОСТ 5824-79, ч.д.а.

В.10.3.22. Йод кристаллический по ГОСТ 4159-79, ч.д.а., или йод, стандарт-титр 0,01 моль/дм³ КВЭ по ТУ 2642-001-3381-3273-97.

В.10.3.23. Натрий серноватисто-кислый пятиводный (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068-86, ч.д.а., или натрий серноватисто-кислый, стандарт-титр 0,1 моль/дм³ КВЭ по ТУ 2642-001-3381-3273-97.

В.10.3.24. Калий двуххромово-кислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч., или калий двуххромово-кислый, стандарт-титр 0,1 моль/дм³ КВЭ по ТУ 2642-001-3381-3273-97.

В.10.3.25. Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, ч.

В.10.3.26. Калий иодистый (йодид калия) по ГОСТ 4232-74, ч.д.а.

В.10.3.27. Хлороформ (трихлорметан) по ТУ 2631-066-44493179-01, х.ч.

В.10.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

В.10.4.1. Натрий сернистый, 9-водный (сульфид натрия) по ГОСТ 2053-77, ч.д.а. (допускается квалификация ч.), или марганец сернистый (сульфид марганца (II)) по ТУ 6-09-01-251-85, ч., или магний сернистый (сульфид магния) по ТУ 6-09-03-39-75, ч., или цинк сернистый (сульфид цинка) по ТУ 6-09-4891-80, х.ч.

В.10.4.2. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

В.10.4.3. Натрий гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

В.10.4.4. Глицерин по ГОСТ 6259-75, ч.д.а.

В.10.4.5. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В.10.5. Процедура приготовления вспомогательных растворов

В.10.5.1. Раствор дихромата калия с молярной концентрацией 0,0200 моль/дм³ КВЭ

На лабораторных весах высокого класса точности взвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 0,4900-0,4908 г дихромата калия, предварительно высушенного в течение 2 ч при 105 °С, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см³, доводят до метки и перемешивают. Хранят в плотно закрытой тёмной склянке не более 6 мес.

При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см³, затем отбирают пипеткой с одной отметкой 50,0 см³ полученного раствора, переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

В.10.5.2. Раствор тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ КВЭ

Растворяют 2,5 г тиосульфата натрия в 500 см³ дистиллированной воды, которую предварительно кипятят в течение 1,5 ч и охлаждают до комнатной температуры. Для консервации добавляют 2 см³ хлороформа. Раствор используют не ранее, чем через 5 дней после приготовления. Раствор хранят в склянке из темного стекла. Точную концентрацию тиосульфата натрия определяют в соответствии с В.10.5.9 не реже 1 раза в месяц.

При использовании стандарт-титра последний растворяют в предварительно прокипяченной в течение 1,5 ч и охлажденной дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см³, затем отбирают пипеткой с одной отметкой 50,0 см³ полученного раствора, переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

В.10.5.3. Раствор йода с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ КВЭ

Растворяют 5 г иодида калия в 25 см³ дистиллированной воды, добавляют 1,3 г кристаллического йода; после его растворения приливают еще 470 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Раствор хранят в склянке из темного стекла. Точную концентрацию раствора йода устанавливают так, как описано в В.10.5.10 не реже 1 раза в месяц.

При использовании стандарт-титра последний растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 250 см³.

В.10.5.4. Раствор соляной кислоты (2:1)

Добавляют к 170 см³ дистиллированной воды 340 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают.

В.10.5.5. Раствор иодида калия, 20 %-ный

В 160 см³ дистиллированной воды растворяют 40 г иодида калия KI. Хранят в темной склянке не более 1 мес.

В.10.5.6. Раствор крахмала, 0,5 %-ный

Взбалтывают 0,5 г крахмала с 20 см³ дистиллированной воды. Суспензию постепенно приливают к 80 см³ кипящей дистиллированной воды и кипятят еще от 2 до 3 мин. После охлаждения раствор консервируют добавлением 3 капель хлороформа.

Раствор используется до помутнения.

В.10.5.7. Раствор ацетата кадмия, 10 %-ный

Растворяют 10 г ацетата кадмия в 90 см³ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

В.10.5.8. Раствор гидроксида натрия, 0,1 моль/дм³

Растворяют 2 г гидроксида натрия в 500 см³ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

В.10.5.9. Установление точной концентрации раствора тиосульфата натрия

В коническую колбу вместимостью 250 см³ наливают 80 см³ дистиллированной воды, затем пипеткой с одной отметкой вносят 10,0 см³ раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,0200 моль/дм³ КВЭ, добавляют 5 см³ 20 %-ного раствора иодида калия и 10 см³ раствора соляной кислоты (2:1). Колбу закрывают пробкой и ставят в темное место. Через 5 мин титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. После этого добавляют 1 см³ раствора крахмала и продолжают титрование по каплям до обесцвечивания раствора. Определение повторяют и при отсутствии расхождения в объемах титранта более чем 0,05 см³ за результат определения берут среднее арифметическое. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,05 см³. Молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия C_T , моль/дм³ КВЭ, находят по формуле

$$C_T = \frac{C_d \cdot V_1}{V_2}, \quad (\text{В.25})$$

где C_d – молярная концентрация раствора дихромата калия, моль/дм³ КВЭ;

V_1 – объем раствора дихромата калия, отобранный пипеткой, см³;

V_2 – объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, см³.

В.10.5.10. Установление точной концентрации раствора йода

В коническую колбу вместимостью 250 см³ наливают 70 см³ дистиллированной воды, пипеткой с одной отметкой добавляют 10,0 см³ раствора йода, затем 10 см³ раствора соляной кислоты и титруют тиосульфатом натрия до бледно-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см³ раствора крахмала и титруют по каплям до обесцвечивания раствора. Титрование повторяют ещё 1-2 раза и при отсутствии расхождения в объёмах раствора тиосульфата натрия более 0,05 см³ за результат принимают среднюю величину. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,05 см³.

Молярную концентрацию раствора йода $C_{\text{и}}$, моль/дм³ КВЭ, находят по формуле

$$C_{\text{и}} = \frac{C_{\text{т}} \cdot V_3}{V_4}, \quad (\text{В.26})$$

где V_3 – объём раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, см³;

V_4 – объём раствора йода, см³.

В.10.6. Расчет пределов возможных значений погрешностей приготовления вспомогательных растворов

В.10.6.1. Расчет предела возможных значений погрешности $\Delta_{\text{д}}$, моль/дм³, приготовления раствора дихромата калия с молярной концентрацией 0,0200 моль/дм³ КВЭ проводят по формуле

$$\Delta_{\text{д}} = C_{\text{д}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_5}{V_5}\right)^2}, \quad (\text{В.27})$$

где Δ_{μ} – предельное отклонение массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

Δm – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески дихромата калия, г;

ΔV_5 – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_5 – вместимость мерной колбы, см^3 .

Предел возможных значений погрешности приготовления раствора дихромата калия с молярной концентрацией $0,0200 \text{ моль/дм}^3$ КВЭ равен

$$\Delta_d = 0,02 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{99,9}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,4904}\right)^2 + \left(\frac{0,5}{500}\right)^2} = 0,000029 \text{ моль/дм}^3.$$

В.10.6.2. Расчет предела возможных значений погрешности Δ_t , моль/дм^3 , приготовления раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией $0,0200 \text{ моль/дм}^3$ КВЭ проводят по формуле

$$\Delta_t = C_t \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_d}{C_d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{B.28})$$

где Δ_{V_1} – предельное отклонение объема V_1 от номинального значения, см^3 ;

Δ_{V_2} – предельное отклонение объема V_2 от номинального значения, см^3 .

Предел возможных значений погрешности приготовления раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией $0,0200 \text{ моль/дм}^3$ КВЭ равен

$$\Delta_t = 0,02 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,000029}{0,02}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{10}\right)^2} = 0,00022 \text{ моль/дм}^3.$$

В.10.6.3. Расчет предела возможных значений погрешности $\Delta_{\text{и}}$, моль/дм^3 , приготовления раствора йода с молярной концентрацией $0,02 \text{ моль/дм}^3$ КВЭ проводят по формуле

$$\Delta_{\text{и}} = C_{\text{и}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_t}{C_t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_4}}{V_4}\right)^2}, \quad (\text{B.29})$$

где Δ_{V_3} – предельное отклонение объема V_3 от номинального значения, см^3 ;

Δ_{V_4} – предельное отклонение объема V_4 от номинального значения, см^3 .

Предел возможных значений погрешности приготовления раствора йода с молярной концентрацией $0,02 \text{ моль/дм}^3$ КВЭ равен

$$\Delta_n = 0,02 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,00022}{0,02}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2} = 0,00031 \text{ моль/дм}^3.$$

В.10.7. Процедура приготовления аттестованных растворов

В.10.7.1. Приготовление аттестованного раствора AP1-S

В.10.7.1.1. Для приготовления раствора AP1-S из сульфида натрия выбирают крупные прозрачные кристаллы с едва заметным зеленоватым или сероватым оттенком (мутные мелкие кристаллы непригодны), ополаскивают дистиллированной водой для удаления следов серы и сульфатов с поверхности и отжимают фильтрованной бумагой.

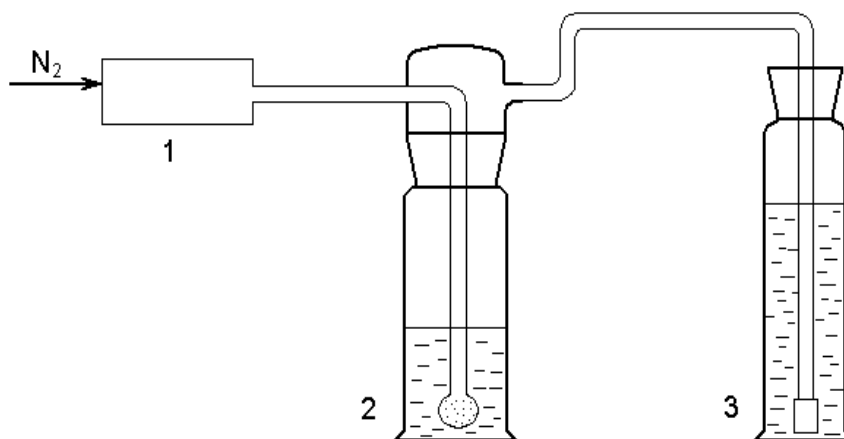
Взвешивают 0,4 г обработанных кристаллов сульфида натрия, помещают во флакон из темного стекла, растворяют в 25 см³ дистиллированной воды с рН 9-10, добавляют 25 см³ глицерина и тщательно перемешивают.

Точную концентрацию сульфида в полученном растворе определяют йодометрически как описано в В.10.7.2.

При отсутствии реактива сульфида натрия аттестованный раствор AP1-S можно получить из нерастворимых в воде сульфидов.

В.10.7.1.2. Для получения раствора сульфида натрия из нерастворимого в воде сульфида используют установку, изображенную на рисунке В.1.

В склянку для отдувки 2 помещают 2,0 г сульфида магния (или 3,0 г сульфида марганца, или 3,5 г сульфида цинка), 35 см³ дистиллированной воды, перемешивают, затем добавляют 25 см³ 10 %-ного раствора ацетата кадмия и вновь перемешивают. Насыщают систему азотом в течение 2 мин, подавая газ через блок регулировки расхода газа 1 (редуктор). Затем приливают 2 см³ раствора соляной кислоты (2:1) и продувают азотом 10 мин для удаления сульфитов в виде диоксида серы. После этого добавляют еще 10 см³ раствора соляной кислоты (2:1) и отдувают сероводород в течение 1 часа, используя в качестве поглотительной склянки 3 цилиндр вместимостью 100 см³, содержащий 50 см³ раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм³. После отдувки доводят объем поглотительного раствора в цилиндре до 100 см³ глицерином, закрывают пробкой, тщательно перемешивают (не встряхивая) и переносят раствор в темную склянку.



1 – редуктор; **2** – реакционная склянка (склянка для отдувки);
3 – поглотительная склянка

Рис. В.1. Схема установки для отдувки сероводорода

Точную концентрацию сульфида натрия в пересчете на сероводород определяют согласно В.10.7.2.

В.10.7.2. Установление точной концентрации сульфида в аттестованном растворе АР1-С

В колбу с пробкой вместимостью 250 см³ наливают 70 см³ дистиллированной воды, пипеткой с одной отметкой добавляют 25,0 см³ раствора йода, 10 см³ соляной кислоты (2:1) и пипеткой с одной отметкой приливают 5,0 см³ полученного раствора сульфида натрия. Колбу закрывают пробкой, перемешивают и помещают в темное место. Через 5 мин оттитровывают избыток йода раствором тиосульфата натрия до бледно-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см³ раствора крахмала и продолжают титрование по каплям до обесцвечивания раствора. Если после добавления раствора сульфида натрия йод обесцветился, следует повторить определение с меньшим количеством раствора сульфида, отобранном градуированной пипеткой вместимостью 2 см³.

Массовую концентрацию сульфида в пересчете на сероводород C_1 , мкг/см³, находят по формуле

$$C_1 = \frac{(C_{\text{и}} \cdot V_6 - C_{\text{т}} \cdot V_7) \cdot 17,04 \cdot 1000}{V_8}, \quad (\text{В.30})$$

где V_6 – объем раствора йода, отобранный пипеткой, см³;

V_7 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование избытка раствора йода, см³;

17,04 – масса моля КВЭ сероводорода, г/моль;

V_8 – объем раствора сульфида натрия, отобранный для титрования, см^3 .

В.10.7.3. Приготовление аттестованного раствора AP2-S.

Объем раствора AP1-S, см^3 , который необходимо взять для получения 50,0 см^3 аттестованного раствора AP2-S с массовой концентрацией сероводорода 100 мкг/см^3 , рассчитывают по формуле

$$V_{\text{AP1-S}} = \frac{100 \cdot 50}{C_1} = \frac{5000}{C_1}. \quad (\text{B.31})$$

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 30 см^3 дистиллированной воды с pH 9-10, приливают рассчитанный объем аттестованного раствора AP1-S градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 , опуская пипетку до уровня воды в колбе, доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой с pH 9-10 и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию сероводорода 100 мкг/см^3 .

В.10.8. Расчет пределов возможных значений погрешностей приготовления аттестованных растворов

В.10.8.1. Расчет предела возможных значений погрешности Δ_1 , мкг/см^3 , приготовления раствора AP1-S проводят по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_T}{C_T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\text{и}}}{C_{\text{и}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_6}}{V_6}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_7}}{V_7}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_8}}{V_8}\right)^2}, \quad (\text{B.32})$$

где Δ_{V_6} – предельное значение возможного отклонения объема V_6 от номинального значения, см^3 ;

Δ_{V_7} – предельное значение возможного отклонения объема V_7 от номинального значения, см^3 ;

Δ_{V_8} – предельное значение возможного отклонения объема V_8 от номинального значения, см^3 .

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-S равен

$$\Delta_1 = 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,00022}{0,02}\right)^2 + \left(\frac{0,00031}{0,02}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2} = 22 \text{ мкг/см}^3.$$

В.10.8.2. Расчет предела возможных значений погрешности Δ_2 , мкг/см³, приготовления раствора AP2-S проводят по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_9}}{V_9}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{10}}}{V_{10}}\right)^2}, \quad (\text{B.33})$$

где C_2 – приписанное раствору AP2-S значение массовой концентрации сероводорода, мкг/см³;

Δ_{V_9} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_9 – номинальная вместимость мерной колбы, см³;

$\Delta_{V_{10}}$ – предельное значение возможного отклонения объема V_{10} от номинального значения, см³;

V_{10} – объем раствора AP1-S, отобранный пипеткой, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-S равен

$$\Delta_2 = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{22}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{5}\right)^2} = 2,4 \text{ мкг/см}^3.$$

В.10.9. Требования безопасности

В.10.9.1. Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

В.10.9.2. Приготовление растворов сульфида натрия следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

В.10.9.3. Оператор, получающий раствор сульфида с использованием сжатого азота, должен знать и соблюдать правила безопасности при работе со сжатыми газами.

В.10.10. Требования к квалификации операторов

См. В.5.8.

В.10.11. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации сероводорода, погрешности ее установления и даты приготовления.

В.10.12. Условия хранения

В.10.12.1. Аттестованный раствор AP1-S хранят в плотно закрытой темной склянке в холодильнике не более 3 сут.

В.10.12.2. Аттестованный раствор AP2-S хранению не подлежит, раствор следует готовить непосредственно перед применением и использовать в течение 3 ч.

В.11. Методика приготовления аттестованного раствора тиацетамида AP3-S для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиамином

В.11.1. Назначение и область применения

Методика предназначена для руководства при приготовлении аттестованного раствора AP3-S, используемого для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов фотометрическим методом в природных и очищенных сточных водах.

В.11.2. Метрологические характеристики

В.11.2.1. Аттестованное значение массовой концентрации тиацетамида в пересчете на сероводород в растворе AP3-S составляет 200 мкг/см³.

В.11.2.2. Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации тиацетамида в пересчете на сероводород в растворе AP3-S составляет $\pm 3,1$ мкг/см³.

В.11.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.11.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

В.11.3.2. Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

В.11.3.3. Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см³.

В.11.3.4. Стакан, тип В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 см³.

В.11.3.5. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9, СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82.

В.11.3.6. Полиэтиленовый флакон вместимостью 1000 см³.

В.11.3.7. Слянка из темного стекла с заворачивающейся пробкой с полиэтиленовым вкладышем вместимостью 250 см³ для хранения аттестованного раствора АРЗ-S.

В.11.4. Исходные компоненты растворов

В.11.4.1. Тиацетамид (тиоуксусной кислоты амид) по ТУ 6-09-4000-75, ч.

В.11.4.2. Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

В.11.4.3. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В.11.5. Процедура приготовления вспомогательного раствора

Для приготовления раствора гидроксида натрия, 0,1 моль/дм³, растворяют 4 г гидроксида натрия в 1000 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде. Срок хранения не ограничен.

В.11.6. Процедура приготовления раствора тиацетамида АРЗ-S

В щелочной среде 1 моль тиацетамида CH_3CSNH_2 образует 1 моль сульфида натрия (при пересчете на сероводород – 1 моль сероводорода):



Взвешивают в бюксе на лабораторных весах высокого класса точности 0,110-0,111 г тиацетамида с точностью до четвертого знака после запятой, количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 250 см³, растворяют в небольшом количестве раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм³, доводят объем раствора до метки тем же раствором и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию сероводорода 200 мкг/см³.

В.11.7. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АРЗ-S

Аттестованное значение массовой концентрации сероводорода в растворе АРЗ-S С, мкг/см³, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 34,08 \cdot 10^6}{V \cdot 75,13}, \quad (\text{В.34})$$

где m – масса навески тиацетамида, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

34,08 и 75,13 – молярные массы сероводорода и тиацетамида, соответственно, г/моль.

Расчет погрешности приготовления раствора АРЗ-S Δ, мкг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{В.35})$$

где Δ_μ – предельное отклонение массовой доли основного вещества в

реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества (тиацетамида) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «ч», %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Погрешность приготовления раствора АРЗ-S равна

$$\Delta = 200 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,5}{98,5}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,1105}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 3,1 \text{ мкг/см}^3.$$

В.11.8. Требования безопасности

См. В.1.7.

В.11.9. Требования к квалификации операторов

См. В.5.8.

В.11.10. Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации сероводорода в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

В.11.11. Условия хранения

Раствор AP3-S хранят в плотно закрытой темной склянке в холодильнике не более 3 сут.

В.12. Методика приготовления аттестованных растворов тиоцианата калия AP1-SCN и AP2-SCN для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации тиоцианатов фотометрическим методом

В.12.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора тиоцианата калия, предназначенного для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации тиоцианат-ионов в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

В.12.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице В.5.

Метрологические характеристики аттестованных растворов тиоцианатов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованных растворов	
	AP1-SCN	AP2-SCN
Аттестованное значение массовой концентрации тиоцианатов, мг/см ³	10,00	1,000
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации тиоцианатов, мг/см ³ , (P = 0,95)	±0,10	±0,011

В.12.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.12.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

В.12.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см³ – 2 шт.

В.12.3.3. Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 10 см³ – 1 шт.

В.12.3.4. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 1 шт.

В.12.3.5. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

В.12.3.6. Шпатель по ГОСТ 9147-80.

В.12.3.7. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

В.12.4. Исходные компоненты аттестованного раствора

В.12.4.1. Калий роданистый (тиоцианат калия) по ГОСТ 4139-75, ч.д.а.

В.12.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В.12.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

В.12.5.1. Для приготовления аттестованного раствора AP1-SCN взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 1,673 г тиоцианата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение часа. Количественно перено-

сят навеску в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию тиоцианатов 10,0 мг/см³.

В.12.5.2. Для приготовления аттестованного раствора AP2-SCN пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 см³ раствора AP1-SCN, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию тиоцианатов 1,00 мг/см³.

В.12.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов AP1-SCN и AP2-SCN

В.12.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации тиоцианатов C_1 , мг/см³, в растворе AP1-SCN рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 58,08}{V \cdot 97,18}, \quad (\text{В.36})$$

где m – масса навески тиоцианата калия, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

58,08 – молярная масса тиоцианат-иона, г/моль;

97,18 – молярная масса тиоцианата калия, г/моль.

В.12.6.2. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-SCN Δ_1 , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{В.37})$$

где μ – массовая доля основного вещества (KSCN), приписанная реактиву квалификации «ч.д.а», %;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-SCN равен

$$\Delta_1 = 10,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0004}{1,673}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2} = 0,10 \text{ мг/см}^3.$$

В.12.6.3. Аттестованное значение массовой концентрации тиоцианат-иона в растворе AP2-SCN C_2 , мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1}{10}. \quad (\text{В.38})$$

В.12.6.4. Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-SCN Δ_2 , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{В.39})$$

где V_1 – номинальный объем раствора, отбираемый пипеткой, см³;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-SCN равен

$$\Delta_2 = 1,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,10}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{100}\right)^2} = 0,011 \text{ мг/см}^3.$$

В.12.7. Требования безопасности

См. В.1.7.

В.12.8. Требования к квалификации операторов

См. В.5.8.

В.12.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации тиоцианатов, погрешности ее установления и даты приготовления.

В.12.10. Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-SCN хранят в плотно закрытой посу-

де темного стекла при комнатной температуре не более месяца, в холодильнике – в течение 3 мес.

Аттестованный раствор AP2-SCN хранят в плотно закрытой посуде темного стекла при комнатной температуре не более недели, в холодильнике – в течение 2 недель.

В.13. Методика приготовления аттестованных растворов гексацианоферрата калия AP1-CN и AP2-CN для контроля точности измерений массовой концентрации цианидов фотометрическим методом

В.13.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора гексацианоферрата калия, предназначенного для контроля точности выполнения измерений массовой концентрации цианидов в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

В.13.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице В.6.

Таблица В.6

Метрологические характеристики аттестованных растворов AP1-CN и AP2-CN

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованных растворов	
	AP1-CN	AP2-CN
Аттестованное значение массовой концентрации цианидов	1,000 мг/см ³	5,00 мкг/см ³
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации цианидов (P = 0,95)	±0,010 мг/см ³	±0,072 мкг/см ³

В.13.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.13.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

В.13.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 1 шт.; 200 см³ – 1 шт.

В.13.3.3. Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 1 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 1 см³ – 1 шт.

В.13.3.4. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 1 шт.

В.13.3.5. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

В.13.3.6. Шпатель по ГОСТ 9147-80.

В.13.4. Исходные компоненты аттестованного раствора

В.13.4.1. Калий железосинеродистый (гексацианоферрат (III) калия) по ГОСТ 4206-75, ч.д.а.

В.13.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В.13.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

В.13.5.1. Для приготовления аттестованного раствора AP1-CN взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,212 г гексацианоферрата калия. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию цианидов 1,00 мг/см³.

В.13.5.2. Для приготовления аттестованного раствора AP2-CN градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,00 см³ раствора AP1-CN, помещают его в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию цианидов 5,00 мкг/см³.

В.13.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

В.13.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации цианидов C_1 , мг/см³, в растворе AP1-CN рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 26,02 \cdot 6}{V \cdot 329,25}, \quad (\text{B.40})$$

где m – масса навески гексацианоферрата калия, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3 ;

26,02 – молярная масса цианид-иона, г/моль (6 – количество групп –CN в молекуле гексацианоферрата калия);

329,25 – молярная масса гексацианоферрата калия, г/моль.

В.13.6.2. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-CN Δ_1 , мг/см^3 , выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.41})$$

где μ – массовая доля основного вещества ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), приписанная реактиву квалификации «ч.д.а», %;

Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 .

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-CN равен

$$\Delta_1 = 1,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,212}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2} = 0,0102 \text{ мг/см}^3.$$

В.13.6.3. Аттестованное значение массовой концентрации цианидов в растворе AP2-CN C_2 , мкг/см^3 , рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot 1000}{V_1}, \quad (\text{B.42})$$

где V_1 – вместимость мерной колбы, см^3 .

В.13.6.4. Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-CN Δ_2 , мкг/см^3 , выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{В.43})$$

где Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;
 V_2 – номинальный объем раствора, отбираемый пипеткой, см³;
 Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-CN равен

$$\Delta_2 = 5 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0102}{1,00}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2} = 0,072 \text{ мкг/см}^3.$$

В.13.7. Требования безопасности

См. В.1.7.

В.13.8. Требования к квалификации операторов

См. В.5.8.

В.13.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации цианидов, погрешности ее установления и даты приготовления.

В.13.10. Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-CN хранят в холодильнике не более 5 дней, раствор AP2-CN используют в течение рабочего дня.

В.14. Методика приготовления аттестованных растворов цинка AP1-Zn и AP2-Zn для установления градуировочных характеристик приборов и контроля погрешности измерений массовой концентрации цинка вольтамперометрическим методом

В.14.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов цинка, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля погрешности результатов измерений массовой концентрации цинка в поверхностных водах вольтамперометрическим методом.

В.14.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице В.7.

Таблица В.7

Метрологические характеристики аттестованных растворов цинка

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	AP1-Zn	AP2-Zn
Аттестованное значение массовой концентрации цинка, мг/см ³	20,0	1,00
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации цинка (P = 0,95), мг/см ³	0,11	0,012

В.14.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.14.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

В.14.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см³ – 2 шт.

В.14.3.3. Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

В.14.3.4. Цилиндр мерный исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 25 см^3 – 1 шт.

В.14.3.5. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

В.14.3.6. Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см^3 – 1 шт.

В.14.3.7. Промывалка.

В.14.3.8. Полиэтиленовая (полипропиленовая) посуда для хранения аттестованных растворов.

В.14.3.9. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

В.14.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

В.14.4.1. Цинк гранулированный по ТУ 6-09-5294-86, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,5 %.

В.14.4.2. Кислота соляная по ГОСТ 14261-77, ос.ч., или по ГОСТ 3118-77, х.ч.

В.14.4.3. Вода тридистиллированная.

В.14.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

В.14.5.1. Приготовление аттестованного раствора AP1-Zn

Отвешивают примерно 2,5-3,0 г цинка гранулированного, смачивают его небольшим количеством концентрированной соляной кислоты и сейчас же промывают дистиллированной водой. Цинк помещают в бюкс и сушат в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 1 ч, затем охлаждают. Взвешивают бюкс с цинком с точностью до четвертого знака после запятой. Затем гранулы цинка осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , а бюкс вновь взвешивают. Навеску цинка находят по разности масс бюкса с цинком и пустого бюкса. Приливают в мерную колбу постепенно 25 см^3 раствора соляной кислоты (1:1) и растворяют цинк. Если растворение цинка прекратится, добавляют еще соляной кислоты до полного его растворения. После растворения цинка доводят объем в колбе до метки тридистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию цинка $20,0 \text{ мг/см}^3$.

В.14.5.2. Приготовление аттестованного раствора AP2-Zn

Градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ отмеряют такой объем раствора AP1-Zn, который содержит 100 мг цинка, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³. Объем раствора доводят до метки на колбе тридистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию цинка 1,00 мг/см³.

В.14.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

В.14.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации цинка C_1 , мг/см³, в растворе AP1-Zn рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m}{V}, \quad (\text{В.44})$$

где m – масса навески цинка, г;

V – номинальная вместимость мерной колбы, см³.

В.14.6.2. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Zn Δ_1 , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{В.45})$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества (Zn), приписанная реактиву квалификации "х.ч.", %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Абсолютная погрешность приготовления аттестованного раствора AP1-Zn равна

$$\Delta_1 = 20,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0004}{2,0}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2} = 0,11 \text{ мг/см}^3.$$

В.14.6.3. Аттестованное значение массовой концентрации цинка C_2 , мг/см³, в растворе AP2-Zn рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V}, \quad (\text{В.46})$$

где V_1 – объем раствора AP1- Zn, отбираемый пипеткой, см³.

В.14.6.4. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-Zn Δ_2 , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{В.47})$$

где Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³.

Абсолютная погрешность приготовления аттестованного раствора AP2-Zn равна

$$\Delta_2 = 1,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,11}{20,0}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{5}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2} = 0,012 \text{ мг/см}^3.$$

В.14.7. Требования безопасности

См. В.1.7.

В.14.8. Требования к квалификации операторов

См. В.5.8.

В.14.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации цинка, погрешности ее установления и даты приготовления.

В.14.10. Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-Zn следует хранить при комнатной температуре в герметично закрытой полиэтиленовой посуде не более одного года.

Аттестованный раствор AP2-Zn следует хранить при комнатной температуре в герметично закрытой полиэтиленовой посуде не более трех месяцев.

В.15. Методика приготовления аттестованных растворов хрома AP1-Cr, AP2-Cr, AP3-Cr, AP4-Cr для установления градуировочных характеристик приборов и контроля погрешности измерений массовой концентрации хрома вольтамперометрическим методом

В.15.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов хрома, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля погрешности результатов измерений массовой концентрации хрома в пробах поверхностных и очищенных сточных вод инверсионным вольтамперометрическим методом.

В.15.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице В.8.

Таблица В.8

Метрологические характеристики аттестованных растворов хрома

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованных растворов			
	AP1-Cr	AP2-Cr	AP3-Cr	AP4-Cr
Аттестованное значение массовой концентрации хрома, мг/дм ³	1000,0	5,00	0,500	0,050
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации хрома, мг/дм ³ , (P = 0,95)	±1,3	±0,05	±0,01	±0,001

В.15.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.15.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

В.15.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 1000 см³ – 1 шт.; 200 см³ – 1 шт.; 100 см³ – 2 шт.

В.15.3.3. Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 10 см³ – 1 шт.

В.15.3.4. Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 1 см³ – 2 шт.

В.15.3.5. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

В.15.3.6. Воронка лабораторная диаметром 56 мм по ГОСТ 25336-82.

В.15.3.7. Шпатель по ГОСТ 9147-80.

В.15.3.8. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 100 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

В.15.3.9. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

В.15.3.10. Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч. (для эксикатора).

В.15.3.11. Слянки из темного стекла с пробкой.

В.15.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

В.15.4.1. Калий двуххромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч. с содержанием основного вещества $K_2Cr_2O_7$ не менее 99,9 %.

В.15.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В.15.4.3. Вода бидистиллированная.

В.15.4.4. Вода тридистиллированная.

В.15.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

В.15.5.1. Для приготовления аттестованного раствора AP1-Cr взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 2,8300 г дихромата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре от 105 °С до 110 °С в течение 1 ч и охлаж-

денного до комнатной температуры в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют в тридистиллированной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома 1000,0 мг/дм³.

В.15.5.2. Для приготовления аттестованного раствора AP2-Cr градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,0 см³ раствора AP1-Cr, помещают его в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома 5,00 мг/дм³.

В.15.5.3. Для приготовления аттестованного раствора AP3-Cr пипеткой с одной отметкой вместимостью 10 см³ отбирают 10,0 см³ раствора AP2-Cr, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома 0,50 мг/дм³.

В.15.5.4. Для приготовления аттестованного раствора AP4-Cr градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,0 см³ раствора AP2-Cr, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки тридистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома 0,05 мг/дм³.

В.15.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

В.15.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации хрома в растворе AP1-Cr C_1 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 1000 \cdot 2 \cdot 52,00}{V \cdot 294,17}, \quad (\text{В.48})$$

где m – масса навески дихромата калия, г;

52,00 – молярная масса хрома, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см³;

294,17 – молярная масса дихромата калия, г/моль.

В.15.6.2. Аттестованное значение массовой концентрации хрома в растворе AP2-Cr C_2 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \quad (\text{B.49})$$

где V_1 – объем раствора AP1-Cr, отбираемый пипеткой, см³;

V_2 – вместимость мерной колбы, см³.

В.15.6.3. Аттестованное значение массовой концентрации хрома в растворе AP3-Cr C_3 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_3}{V_4}, \quad (\text{B.50})$$

где V_3 – объем раствора AP2-Cr, отбираемый пипеткой, см³;

V_4 – вместимость мерной колбы, см³.

В.15.6.4. Аттестованное значение массовой концентрации хрома в растворе AP4-Cr C_4 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_4 = \frac{C_2 \cdot V_5}{V_4}, \quad (\text{B.51})$$

где V_5 – объем раствора AP2-Cr, отбираемый пипеткой, см³.

В.15.6.5. Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Cr Δ_1 с массовой концентрацией хрома 1000,0 мг/дм³ выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.52})$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли

основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества (дихромата калия) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Cr равен

$$\Delta_1 = 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{99,9}\right)^2 + \left(\frac{0,0004}{2,8300}\right)^2 + \left(\frac{0,8}{1000}\right)^2} = 1,27 \text{ мг/дм}^3.$$

В.15.6.6. Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-Cr Δ_2 с массовой концентрацией хрома 5,00 мг/дм³ выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{B.53})$$

где Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³;

Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-Cr равен

$$\Delta_2 = 5,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,27}{1000,0}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1,0}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2} = 0,051 \text{ мг/дм}^3.$$

В.15.6.7. Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованных растворов AP3-Cr (Δ_3) и AP4-Cr (Δ_4) с массовой концентрацией хрома 0,50 и 0,05 мг/дм³, соответственно, выполняют по формуле

$$\Delta_i = C_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_4}}{V_4}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_j}}{V_j}\right)^2}, \quad (\text{B.54})$$

где C_i – приписанное растворам AP3-Cr, AP4-Cr i -ое ($i = 3, 4$) значение массовой концентрации хрома, мг/дм³;

V_4 – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V_4} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_j – j -ое ($j = 3, 5$) значение номинального объема раствора, отбираемого пипеткой, см³;

Δ_{V_j} – предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP3-Cr равен

$$\Delta_3 = 0,500 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,051}{5,00}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2} = 0,0056 \text{ мг/дм}^3.$$

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP4-Cr равен

$$\Delta_4 = 0,050 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,051}{5,00}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2} = 0,0007 \text{ мг/дм}^3.$$

В.15.7. Требования безопасности

См. В.1.7.

В.15.8. Требования к квалификации операторов

См. В.1.8.

В.15.9. Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения раствора, величины массовой концентрации хрома, погрешности ее установления и даты приготовления раствора.

В.15.10. Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-Cr следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 1 мес.

Аттестованные растворы AP2-Cr, AP3-Cr и AP4-Cr хранению не подлежат.

В.16. Методика приготовления аттестованных растворов меди AP1-Cu и AP2-Cu для установления градуировочных характеристик приборов и контроля погрешности измерений массовой концентрации меди фотометрическим методом

В.16.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов меди, предназначенных для установления градуировочных зависимостей и контроля погрешности результатов измерений массовой концентрации меди в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

В.16.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице В.9.

Таблица В.9

Метрологические характеристики аттестованных растворов меди

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	AP1-Cu	AP2-Cu
Аттестованное значение массовой концентрации меди, мкг/см^3	100	2,00
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации меди ($P = 0,95$), мкг/см^3	$\pm 1,0$	$\pm 0,029$

В.16.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.16.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

В.16.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см^3 – 1 шт.; 500 см^3 – 1 шт.

В.16.3.3. Пипетки градуированные 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 2 см^3 – 1 шт.; 5 см^3 – 1 шт.

В.16.3.4. Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см^3 – 1 шт.; 250 см^3 – 1 шт.

В.16.3.5. стакан, В-1, ТХС по ГОСТ 25536-82 вместимостью 250 см^3 .

В.16.3.6. Палочка стеклянная.

В.16.3.7. стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

В.16.3.8. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

В.16.3.9. Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147-80 вместимостью 50 см^3 .

В.16.3.10. Эксикатор исполнения 2, диаметром 190 мм по ГОСТ 25336-82.

В.16.3.11. Шпатель.

В.16.3.12. Промывалка.

В.16.3.13. Полиэтиленовая посуда для хранения аттестованных растворов.

В.16.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

В.16.4.1. Медь сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, х.ч.

В.16.4.2. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

В.16.4.3. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В.16.4.4. Вода бидистиллированная.

В.16.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

В.16.5.1. Приготовление аттестованного раствора AP1-Cu
См. 12.5.1, приложение Д (часть 1).

В.16.5.2. Приготовление аттестованного раствора AP2-Cu

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 градуированной пипеткой вместимостью 2 см^3 помещают $2,00\text{ см}^3$ раствора AP1-Cu с массовой концентрацией меди 100 мкг/см^3 , доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Переносят раствор в полиэтиленовую посуду с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают концентрацию меди $2,00\text{ мкг/см}^3$.

В.16.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

В.16.6.1. См. 12.6.1, приложение Д (часть 1).

В.16.6.2. См. 12.6.2, приложение Д (часть 1).

В.16.6.3. Аттестованное значение массовой концентрации меди C_2 , мкг/см³, в растворе АР2-Си рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_3}{V_2}, \quad (\text{В.55})$$

где V_2 – вместимость мерной колбы, см³;

V_3 – объем раствора АР1- Си, отбираемый пипеткой, см³.

В.16.6.4. Расчет предела возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-Си Δ_2 , мкг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2}, \quad (\text{В.56})$$

где Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

Δ_{V_3} – предельное значение возможного отклонения объема V_3 от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-Си равен

$$\Delta_2 = 2,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,0}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{2}\right)^2} = 0,029 \text{ мкг/см}^3.$$

В.16.7. Требования безопасности

См. В.1.7.

В.16.8. Требования к квалификации операторов

См. В.5.8.

В.16.9. Требования к маркировке

См. 12.9, приложение Д (часть 1).

В.16.10. Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-Cu следует хранить при комнатной температуре в полиэтиленовой посуде не более 6 месяцев, аттестованный раствор AP2-Cu – не более месяца.

В.17. Методика приготовления аттестованного раствора свинца AP1-Pb для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации свинца фотометрическим методом

В.17.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора свинца, предназначенного для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации свинца в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

В.17.2. Метрологические характеристики

В.17.2.1. Аттестованное значение массовой концентрации свинца в растворе AP1-Pb составляет $1,000 \text{ мг/см}^3$.

В.17.2.2. Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации свинца в растворе AP1-Pb ($P = 0,95$) равны $\pm 0,0051 \text{ мг/см}^3$.

В.17.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.17.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

В.17.3.2. Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 см^3 .

В.17.3.3. Пипетка градуированная 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью 2 см^3 .

В.17.3.4. Палочка стеклянная.

В.17.3.5. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

В.17.3.6. Полиэтиленовая (полипропиленовая) посуда для хранения аттестованного раствора.

В.17.4. Исходные компоненты аттестованного раствора

В.17.4.1. Свинец азотнокислый (нитрат свинца) по ГОСТ 4236-77, х.ч., с содержанием основного вещества $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ не менее 99,5 %.

В.17.4.2. Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, концентрированная, х.ч.

В.17.4.3. Вода бидистиллированная.

В.17.5. Процедура приготовления аттестованного раствора AP1-Pb

Взвешивают в бюксе на лабораторных весах высокого класса точности 0,799 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с точностью до четвертого знака после запятой, количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды, добавляют 2 см³ концентрированной азотной кислоты, доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

В.17.6. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP1-Pb

В.17.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации свинца C , мг/см³, в растворе рассчитывают по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot m \cdot 207,2}{V \cdot 331,2}, \quad (\text{B.57})$$

где m – масса навески нитрата свинца, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

207,2 – молярная масса свинца, г/моль;

331,2 – молярная масса нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, г/моль.

В.17.6.2. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора Δ , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.58})$$

где μ – массовая доля основного вещества $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески нитрата свинца, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3 ;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 .

Границы возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора равны

$$\Delta = 1,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,799}\right)^2 + \left(\frac{0,40}{500}\right)^2} = 0,0051 \text{ мг/см}^3.$$

В.17.7. Требования безопасности

См. В.1.7.

В.17.8. Требования к квалификации операторов

См. В.5.8.

В.17.9. Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации свинца, погрешности ее установления и даты приготовления.

В.17.10. Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-Рb хранят в плотно закрытой полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде не более 6 мес.

В.18. Методика приготовления аттестованных растворов хрома общего AP1-Cr, AP2-Cr, AP3-Cr для установления градуировочных характеристик приборов и контроля погрешности результатов измерений массовой концентрации хрома общего фотометрическим методом

В.18.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов хрома общего, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля погрешности результатов измерений массовой концентрации хрома общего в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

В.18.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице В.10.

Таблица В.10

Метрологические характеристики аттестованных растворов хрома общего

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованных растворов		
	AP1-Cr	AP2-Cr	AP3-Cr
Аттестованное значение массовой концентрации хрома общего, мг/дм ³	100,0	5,00	1,00
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации хрома общего, мг/дм ³ , (P = 0,95)	±0,2	±0,03	±0,01

В.18.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.18.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

В.18.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100 см³ – 2 шт.; 500 см³ – 1 шт.

В.18.3.3. Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности испол-

нения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

В.18.3.4. Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 1 см³ – 1 шт.

В.18.3.5. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

В.18.3.6. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

В.18.3.7. Шпатель по ГОСТ 9147-80.

В.18.3.8. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 100 мм или 190 мм по ГОСТ 25336-82.

В.18.3.9. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

В.18.3.10. Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч. (для эксикатора).

В.18.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

В.18.4.1. Калий двуххромовоокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220-75, х.ч., с содержанием основного вещества $K_2Cr_2O_7$ не менее 99,9 %.

В.18.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В.18.4.3. Вода бидистиллированная.

В.18.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

В.18.5.1. Для приготовления аттестованного раствора AP1-Cr взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,1413-0,1416 г дихромата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре от 105 °С до 110 °С в течение 1 ч и охлажденного до комнатной температуры в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в бидистиллированной воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома общего 100,0 мг/дм³.

В.18.5.2. Для приготовления аттестованного раствора AP2-Cr пипеткой с одной отметкой отбирают 5,0 см³ раствора AP1-Cr, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор переносят в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома общего 5,00 мг/дм³.

В.18.5.3. Для приготовления аттестованного раствора АРЗ-Сг градуированной пипеткой вместимостью 1 см³ отбирают 1,0 см³ раствора АР1-Сг, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Раствор переносят в темную склянку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию хрома общего 1,00 мг/дм³.

В.18.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

В.18.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации хрома общего C_1 , мг/дм³, в растворе АР1-Сг рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{1000 \cdot m \cdot 1000 \cdot 2 \cdot 52,00}{V \cdot 294,17}, \quad (\text{В.59})$$

где m – масса навески дихромата калия, г;

52,00 – молярная масса хрома, г/моль;

V – вместимость мерной колбы, см³;

294,17 – молярная масса дихромата калия, г/моль.

В.18.6.2. Аттестованное значение массовой концентрации хрома общего C_2 , мг/дм³, в растворе АР2-Сг рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1}{20}, \quad (\text{В.60})$$

где 20 – отношение объема аттестованного раствора АР1-Сг, отбираемого пипеткой, к объему мерной колбы.

В.18.6.3. Аттестованное значение массовой концентрации хрома общего в растворе АРЗ-Сг C_3 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_1}{100}, \quad (\text{В.61})$$

где 100 – отношение объема аттестованного раствора АР1-Сг, отбираемого пипеткой, к объему мерной колбы.

В.18.6.4. Расчет значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Сг Δ_1 , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{В.62})$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли

- основного вещества в реактиве от приписанного значения μ ;
 μ – массовая доля основного вещества (дихромата калия) в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч.;
 Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;
 Δ_v – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-Cr

$$\Delta_1 = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,1}{99,9}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,1414}\right)^2 + \left(\frac{0,4}{500}\right)^2} = 0,19 \text{ мг/дм}^3.$$

В.18.6.5. Расчет значений погрешности приготовления аттестованных растворов AP2-Cr (Δ_2) и AP3-Cr (Δ_3) с массовой концентрацией хрома общего 5,00 и 1,00 мг/дм³, соответственно, выполняют по формуле

$$\Delta_i = C_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_i}}{V_i}\right)^2}, \quad (\text{B.63})$$

где C_i – приписанное растворам AP2-Cr, AP3-Cr i -ое ($i = 2,3$) значение массовой концентрации хрома общего, мг/дм³;

V_1 – вместимость мерной колбы, см³;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V_i – i -ое значение номинального объема раствора, отбираемого пипеткой, см³;

Δ_{V_i} – предельное значение возможного отклонения объема раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см³.

Значение погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-Cr

$$\Delta_2 = 5,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,19}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{5}\right)^2} = 0,033 \text{ мг/дм}^3.$$

Значение погрешности приготовления аттестованного раствора AP3-Cr

$$\Delta_3 = 1,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,19}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2} = 0,010 \text{ мг/дм}^3.$$

В.18.7. Требования безопасности

См. В.1.7.

В.18.8. Требования к квалификации операторов

См. В.1.8.

В.18.9. Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения раствора, величины массовой концентрации хрома общего, погрешности ее установления и даты приготовления раствора.

В.18.10. Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-Cr следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 1 мес.

Аттестованные растворы AP2-Cr и AP3-Cr хранению не подлежат.

В.19. Методика приготовления аттестованных растворов нитрата калия AP1-NO₃, AP2-NO₃ и AP3-NO₃ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитратного азота потенциометрическим методом

В.19.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов нитрата калия, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитратного азота в водах потенциометрическим методом.

В.19.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице В.11.

Таблица В.11

Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	AP1-NO ₃	AP2-NO ₃	AP3-NO ₃
Аттестованное значение молярной концентрации нитратного азота, моль/дм ³	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$8,00 \cdot 10^{-3}$
Границы погрешности аттестованного значения молярной концентрации нитратного азота ($P = 0,95$), моль/дм ³	$\pm 0,0023 \cdot 10^{-1}$	$\pm 0,0036 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,032 \cdot 10^{-3}$
Аттестованное значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм ³	1400	140,0	112,0
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации нитратного азота ($P = 0,95$), мг/дм ³	± 3	$\pm 0,5$	$\pm 0,4$
Аттестованное значение массовой концентрации нитрат-ионов, мг/дм ³	6200	620	496
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации нитрат-ионов ($P = 0,95$), мг/дм ³	± 15	± 2	± 2

В.19.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.19.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

В.19.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см³ – 3 шт.

В.19.3.3. Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 20 см³ – 1 шт.; 25 см³ – 1 шт.

В.19.3.4. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82.

В.19.3.5. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

В.19.3.6. Шпатель пластмассовый.

В.19.3.7. Чашка выпарительная № 1 или 2 по ГОСТ 9147-80.

В.19.3.8. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

В.19.3.9. Промывалка.

В.19.3.10. Склянки из темного стекла для хранения растворов вместимостью 0,25 дм³.

В.19.3.11. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

В.19.3.12. Холодильник бытовой.

В.19.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

В.19.4.1. Калий азотнокислый (нитрат калия) по ГОСТ 4217-77, х.ч. Основное вещество KNO₃, массовая доля которого не менее 99,8 %.

В.19.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В.19.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

В.19.5.1. Приготовление аттестованного раствора AP1-NO₃

Для приготовления аттестованного раствора AP1-NO₃ взвешивают на лабораторных весах в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 2,527 г нитрата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 250 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки на колбе и перемешивают. Переносят раствор в склянку из темного стекла с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию $1,00 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³, массовую концентрацию нитратного азота 1400 мг/дм³; массовую концентрацию нитрат-ионов 6200 мг/дм³.

В.19.5.2. Приготовление аттестованного раствора AP2-NO₃

Отбирают пипеткой с одной отметкой 25,0 см³ раствора AP1-NO₃ и переносят его в мерную колбу вместимостью 250 см³. Объём раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; массовую концентрацию нитратного азота 140,0 мг/дм³; массовую концентрацию нитрат-ионов 620 мг/дм³.

В.19.5.3. Приготовление аттестованного раствора AP3-NO₃

Отбирают пипеткой с одной отметкой 20,0 см³ раствора AP1-NO₃ и переносят его в мерную колбу вместимостью 250 см³. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию $8,00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³; массовую концентрацию нитратного азота 112,0 мг/дм³; массовую концентрацию нитрат-ионов 496 мг/дм³.

В.19.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

В.19.6.1. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP1-NO₃

Аттестованное значение молярной концентрации нитратного азота M , моль/дм³; массовой концентрации нитратного азота C , мг/дм³; массовой концентрации нитрат-ионов C' , мг/дм³, рассчитывают по формулам

$$M = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot 101,1}, \quad (\text{B.64})$$

$$C = M \cdot 14,01 \cdot 1000, \quad (\text{B.65})$$

$$C' = M \cdot 62,00 \cdot 1000, \quad (\text{B.66})$$

где m – масса навески нитрата калия, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

101,1 – масса моля нитрата калия, г/моль;

14,01 – масса моля азота, г/моль;

62,00 – масса моля нитрат-иона, г/моль.

Расчет погрешности установления молярной концентрации Δ_M , моль/дм³; погрешности установления массовой концентрации нитратного азота Δ_C , мг/дм³, погрешности установления массовой концентрации нитрат-ионов $\Delta_{C'}$, мг/дм³, аттестованного раствора AP1-NO₃

выполняют по формулам

$$\Delta_M = M \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.67})$$

$$\Delta_C = M \cdot 14,01 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.68})$$

$$\Delta_{C'} = M \cdot 62,00 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.69})$$

где Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;
 μ – массовая доля основного вещества (KNO_3) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;
 Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;
 Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 .

Погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-NO_3 равны

$$\Delta_M = 0,1 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{99,8}\right)^2 + \left(\frac{0,0004}{2,527}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 0,00023 \text{ моль/дм}^3,$$

$$\Delta_C = 0,1 \cdot 14,01 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{99,8}\right)^2 + \left(\frac{0,0004}{2,527}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 3,3 \text{ мг/дм}^3,$$

$$\Delta_{C'} = 0,1 \cdot 62,00 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{99,8}\right)^2 + \left(\frac{0,0004}{2,527}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 15 \text{ мг/дм}^3.$$

В.19.6.2. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов AP2-NO_3 и AP3-NO_3

Аттестованное значение молярной концентрации нитратного азота в растворе M_i , моль/дм^3 ; массовой концентрации нитратного азота C_i , мг/дм^3 ; массовой концентрации нитрат-ионов C'_i , мг/дм^3 , ($i = 1, 2$) в растворах AP2-NO_3 и AP3-NO_3 рассчитывают по формулам

$$M_i = \frac{M \cdot V_i}{V}, \quad (\text{B.70})$$

$$C_i = \frac{M \cdot 14,01 \cdot 1000 \cdot V_i}{V}, \quad (\text{B.71})$$

$$C'_i = \frac{M \cdot 62,00 \cdot 1000 \cdot V_i}{V}, \quad (\text{B.72})$$

где V_i – объем раствора AP1-NO_3 , отбираемый пипеткой, см^3 .

Расчет погрешностей приготовления аттестованных растворов AP2-NO_3 и AP3-NO_3 выполняют по формулам

$$\Delta_{M_i} = M_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_i}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.73})$$

$$\Delta_{C_i} = M_i \cdot 14,01 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_C}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_i}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.74})$$

$$\Delta_{C'_i} = M_i \cdot 62,00 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{C'}}{C'}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_i}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.75})$$

где Δ_{M_i} – погрешность установления молярной концентрации i -того раствора, моль/дм³;

Δ_{V_i} – предельное значение возможного отклонения объема V_i от номинального значения, см³;

Δ_{C_i} – погрешность установления массовой концентрации нитратного азота в i -том растворе, мг/дм³;

$\Delta_{C'_i}$ – погрешность установления массовой концентрации нитрат-ионов в i -том растворе, мг/дм³.

Погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-NO₃ равны

$$\Delta_{M_1} = 0,01 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,00023}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 0,000036 \text{ моль/дм}^3,$$

$$\Delta_{C_1} = 0,01 \cdot 14,01 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{3,3}{1400}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 0,50 \text{ мг/дм}^3,$$

$$\Delta_{C'_1} = 0,01 \cdot 62,00 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{15}{6200}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 2,2 \text{ мг/дм}^3.$$

Погрешности приготовления аттестованного раствора AP3-NO₃ равны

$$\Delta_{M_2} = 0,008 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,00023}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 0,000032 \text{ моль/дм}^3,$$

$$\Delta_{C_2} = 0,008 \cdot 14,01 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{3,3}{1400}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 0,45 \text{ мг/дм}^3,$$

$$\Delta_{C'_2} = 0,008 \cdot 62,00 \cdot 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{15}{6200}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 2,0 \text{ мг/дм}^3.$$

В.19.7. Требования безопасности

См. В.1.7.

В.19.8. Требования к квалификации операторов

См. В.1.8.

В.19.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины молярной и массовой концентрации нитратного азота (нитрат-ионов) в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

В.19.10. Условия хранения

В.19.10.1. Аттестованный раствор AP1-NO₃ следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке из темного стекла не более 1 года.

В.19.10.2. Аттестованные растворы AP2-NO₃ и AP3-NO₃ следует хранить в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 3 мес.

В.20. Методика приготовления аттестованных растворов нитрата калия AP1-N-NO₃, AP2-N-NO₃ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитратного азота фотометрическим методом

В.20.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов нитрата калия, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точно-

сти результатов измерений массовой концентрации нитратного азота в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

В.20.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице В.12.

Таблица В.12

Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значения характеристик для аттестованного раствора	
	AP1-N-NO ₃	AP2-N-NO ₃
Аттестованное значение массовой концентрации нитратного азота, мг/дм ³	250,0	10,00
Границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации нитратного азота (P = 0,95), мг/дм ³	0,8	0,05

В.20.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.20.3.1. Весы высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более 0,0002 г.

В.20.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см³ – 2 шт.

В.20.3.3. Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 10 см³ – 1 шт.

В.20.3.4. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

В.20.3.5. Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

В.20.3.6. Шпатель пластмассовый.

В.20.3.7. Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82 с безводным хлоридом кальция.

В.20.3.8. Промывалка.

В.20.3.9. Слянки из темного стекла для хранения растворов вместимостью 0,25 дм³.

В.20.3.10. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

В.20.3.11. Холодильник бытовой.

В.20.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

В.20.4.1. Калий азотнокислый (нитрат калия) по ГОСТ 4217-77, х.ч., с содержанием основного вещества KNO_3 не менее 99,8 %.

В.20.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В.20.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

В.20.5.1. Приготовление аттестованного раствора AP1-N-NO_3

Для приготовления аттестованного раствора AP1-N-NO_3 на весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,451 г нитрата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе над хлоридом кальция. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 250 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки на колбе и перемешивают. Переносят раствор в склянку из темного стекла с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитратного азота 250 мг/дм³.

В.20.5.2. Приготовление аттестованного раствора AP2-N-NO_3

Отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ раствора AP1-N-NO_3 и переносят его в мерную колбу вместимостью 250 см³. Объём раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию нитратного азота 10,0 мг/дм³.

В.20.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

В.20.6.1. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP1-N-NO_3

Аттестованное значение массовой концентрации нитратного азота C_1 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m \cdot 14,01 \cdot 1000 \cdot 1000}{V \cdot 101,1}, \quad (\text{B.76})$$

где m – масса навески нитрата калия, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3 ;

14,01 и 101,1 – масса моля азота и нитрата калия, соответственно, г/моль.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP1-N-NO₃ Δ_1 , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.77})$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества (KNO₃) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 .

Погрешность приготовления аттестованного раствора AP1-N-NO₃ равна

$$\Delta_1 = 250 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{0,451}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 0,80 \text{ мг/дм}^3.$$

В.20.6.2. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP2-N-NO₃

Аттестованное значение массовой концентрации нитратного азота C_2 , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V}, \quad (\text{B.78})$$

где V_1 – объем раствора AP1-N-NO₃, отбираемый пипеткой, см^3 .

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора AP2-N-NO₃ Δ_2 , мг/дм³, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.79})$$

где Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора AP2-N-NO₃ равна

$$\Delta_2 = 10,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,80}{250}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 0,053 \text{ мг/дм}^3.$$

В.20.7. Требования безопасности

См. В.1.7.

В.20.8. Требования к квалификации операторов

См. В.5.8.

В.20.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации нитратного азота, погрешности ее установления и даты приготовления.

В.20.10. Условия хранения

Аттестованный раствор AP1-N-NO₃ хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке темного стекла не более 6 мес.

Аттестованный раствор AP2-N-NO₃ хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке не более 5 сут.

В.21. Методика приготовления аттестованных растворов аммонийного азота AP1-NH₄ и AP2-NH₄ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации аммонийного азота потенциометрическим методом

В.21.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов аммонийного азота, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации аммонийного азота в природных и очищенных сточных водах потенциометрическим методом.

В.21.2. Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице В.13.

Таблица В.13

Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	AP1-NH ₄	AP2- NH ₄
Аттестованное значение молярной концентрации ионов аммония, моль/дм ³	1,00·10 ⁻¹	1,00·10 ⁻²
Границы погрешности аттестованного значения молярной концентрации ионов аммония (P = 0,95), моль/дм ³	±5,2·10 ⁻⁴	±5,8·10 ⁻⁵
Аттестованное значение массовой концентрации аммонийного азота, мг/дм ³	1400	140,0
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации аммонийного азота (P = 0,95), мг/дм ³	±7,2	±0,81

В.21.3. Средства измерений, вспомогательные устройства

В.21.3.1. Весы высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более 0,0002 г.

В.21.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см³ – 2 шт.

В.21.3.3. Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 25 см³.

В.21.3.4. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82.

В.21.3.5. Воронка лабораторная, тип В, диаметр 56 мм по ГОСТ 25336-82.

В.21.3.6. Промывалка.

В.21.3.7. Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

В.21.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

В.21.4.1. Аммоний хлористый (хлорид аммония) по ГОСТ 3773-72, х.ч. Основное вещество NH₄Cl, массовая доля которого не менее 99,5 %, молекулярная масса – 53,45.

В.21.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

В.21.5. Процедура приготовления аттестованных растворов

В.21.5.1. Приготовление аттестованного раствора аммонийного азота AP1-NH₄

На лабораторных весах высокого класса точности взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 1,337 г хлорида аммония, предварительно высушенного при температуре 105 °С до постоянной массы. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки на колбе.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию ионов аммония 1,00·10⁻¹ моль/дм³, массовую концентрацию аммонийного азота – 1,40 г/дм³.

В.21.5.2. Приготовление аттестованного раствора аммонийного азота AP2-NH₄

Для приготовления аттестованного раствора AP2-NH₄ пипеткой с одной отметкой отбирают 25,0 см³ аттестованного раствора AP1-NH₄ с молярной концентрацией 1,00·10⁻¹ моль/дм³, переносят его в мерную колбу вместимостью 250 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки на колбе.

Полученному раствору приписывают молярную концентрацию ионов аммония $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, массовую концентрацию аммонийного азота – 0,14 г/дм³.

В.21.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

В.21.6.1. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP1-NH₄

Аттестованное значение молярной концентрации ионов аммония M_1 , моль/дм³, и массовой концентрации аммонийного азота C_1 , мг/дм³, рассчитывают по формулам

$$M_1 = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot 53,45}, \quad (\text{В.80})$$

$$C_1 = \frac{m \cdot 14,01 \cdot 1000 \cdot 1000}{V \cdot 53,45}, \quad (\text{В.81})$$

где m – масса навески хлорида аммония, г;

V – вместимость мерной колбы, см³;

14,01 и 53,45 – масса моля аммонийного азота и хлорида аммония, соответственно, г/моль.

Расчет предела возможных значений погрешности установления молярной концентрации ионов аммония Δ_{1M} , моль/дм³, и массовой концентрации аммонийного азота Δ_1 , мг/дм³, в растворе AP1-NH₄ проводится по формулам

$$\Delta_{1M} = M_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{В.82})$$

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{В.83})$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации х.ч., %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения объема мерной колбы от номинального значения, см³.

Погрешности установления молярной концентрации ионов аммония и массовой концентрации аммонийного азота в растворе AP1-NH₄ равны

$$\Delta_{1M} = 0,1 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0004}{1,337}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 0,00052 \text{ моль/дм}^3,$$

$$\Delta_1 = 1400 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0004}{1,337}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{250}\right)^2} = 7,2 \text{ мг/дм}^3.$$

В.21.6.2. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора AP2-NH₄

Аттестованное значение молярной концентрации ионов аммония M_2 , моль/дм³, и массовой концентрации аммонийного азота C_2 , мг/дм³, рассчитывают по формулам

$$M_2 = \frac{M_1 \cdot V_1}{V}, \quad (\text{B.84})$$

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V}, \quad (\text{B.85})$$

где V_1 – объем раствора, отбираемый пипеткой, см³.

Расчет предела возможных значений погрешности установления молярной концентрации ионов аммония Δ_{2M} , моль/дм³, и массовой концентрации аммонийного азота Δ_2 , мг/дм³, в растворе AP2-NH₄ проводится по формулам

$$\Delta_{2M} = M_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{1M}}{M_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.86})$$

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.87})$$

где Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема пипетки от номинального значения, см³.

Погрешности установления молярной концентрации ионов аммония и массовой концентрации аммонийного азота в растворе AP2-NH₄ равны

$$\Delta_{2M} = 0,01 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,00052}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 0,000058 \text{ моль/дм}^3,$$

$$\Delta_2 = 140,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{7,2}{1400}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0,30}{250}\right)^2} = 0,81 \text{ мг/дм}^3.$$

В.21.7. Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

В.21.8. Требования к квалификации исполнителей

См. В.1.8.

В.21.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины молярной концентрации ионов аммония и массовой концентрации аммонийного азота в растворе, погрешности их установления и даты приготовления.

В.21.10. Условия хранения

В.21.10.1. Аттестованный раствор AP1-NH₄ хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 6 мес.

В.21.10.2. Аттестованный раствор AP2-NH₄ хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

В.22. Методика приготовления аттестованных растворов индивидуальных фенолов AP-ФН-Х для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации фенолов газохроматографическим методом

В.22.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов индивидуальных фенолов, предназначенных

для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации фенолов в природных и очищенных сточных водах газохроматографическим методом.

В.22.2. Требования к показателям точности измерений

В.22.2.1. Аттестованное значение массовой концентрации фенола в аттестованном растворе составляет $2,00 \text{ мг/см}^3$.

В.22.2.2. Абсолютная величина погрешности аттестованного значения массовой концентрации фенола в аттестованном растворе с вероятностью 0,95 не превышает $0,031 \text{ мг/см}^3$.

В.22.3. Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам

В.22.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

В.22.3.2. Термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с взаимозаменяемым конусом 19/26 с диапазоном измерения температур до 250°C и ценой деления не более 1°C .

В.22.3.3. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см^3 – 10 шт.

В.22.3.4. Пипетка градуированная 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью 10 см^3 – 1 шт.

В.22.3.5. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 – 10 шт.

В.22.3.6. Воронки лабораторные, тип В, диаметром 36 мм по ГОСТ 25336-82 – 10 шт.

В.22.3.7. Колба круглодонная для перегонки КП исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 50 см^3 .

В.22.3.8. Палочки стеклянные диаметром от 3 до 4 мм длиной от 15 до 17 см – 10 шт.

В.22.3.9. Шпатель.

В.22.3.10. Слянки для хранения аттестованных растворов вместимостью 50 см^3 с завинчивающейся пробкой и плотным полиэтиленовым вкладышем или слянки с притертыми стеклянными пробками той же вместимости – 17 шт.

В.22.3.11. Колбонагреватель или электроплитка с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

В.22.3.12. Стеклоткань или асбестовое полотно.

В.22.3.13. Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87.

В.22.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

В.22.4.1. Препараты фенолов: фенол по ТУ 6-09-40-90, ч.д.а.; 2-метилфенол (о-крезол) по ТУ 6-09-2443-77, ч.; 3-метилфенол (м-крезол) по ТУ 6-09-3772-82, ч.; 4-метилфенол (п-крезол) по ТУ 6-09-2444-77, ч.; 2,4-диметилфенол (2,4-ксиленол) по ТУ 6-09-07-877-86, ч.; 2-хлорфенол по ТУ 6-09-2875-77, ч.; 4-хлорфенол по ТУ 6-09-1788-77, ч.; 2-этилфенол по ТУ 6-09-15-94-74, ч.; 3-этилфенол по ТУ 6-09-15-368-78, ч.; 4-этилфенол по ТУ 6-09-15-106-74, ч., а также гваякол (2-метоксифенол), 3-хлорфенол, 2,3-диметилфенол (2,3-ксиленол); 2,5-диметилфенол (2,5-ксиленол); 2,6-диметилфенол (2,6-ксиленол); 3,4-диметилфенол (3,4-ксиленол); 3,5-диметилфенол (3,5-ксиленол) импортные с массовой долей основного вещества в препарате не менее 98,5 %.

В.22.4.2. Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

В.22.5. Процедура приготовления аттестованных растворов фенолов АР-ФН-Х

В.22.5.1. На весах высокого класса точности взвешивают в бюксе 0,10 г каждого из фенолов с точностью до четвертого знака после запятой. В бюкс приливают пипеткой 6-8 см³ ацетона и перемешивают чистой палочкой до растворения фенола. Количественно (по палочке!) через воронку переносят раствор фенола в мерную колбу вместимостью 50 см³, трижды ополаскивают бюкс, палочку и воронку ацетоном, сливая его в ту же мерную колбу, доводят раствор в колбе до метки ацетоном и перемешивают. Переносят раствор в склянку с плотно закрывающейся пробкой вместимостью 50 см³. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию фенола 2,0 мг/см³.

Для приготовления аттестованных растворов допускается использовать практически бесцветные препараты фенолов. Препараты, имеющие красноватую, желтоватую, серую окраску, следует предварительно очистить перегонкой в соответствии с В.22.5.2.

В.22.5.2. При приготовлении аттестованного раствора с предварительной очисткой исходного препарата собирают установку, изображенную на рисунке Ф.1, приложение Ф (часть 1).

Если для нагревания используется электроплитка 1, то для уменьшения теплообмена колбу 2 следует обернуть стеклотканью или асбестовым полотном. В колбу помещают навеску очищаемого фенола около 0,5 г. Колбу нагревают. При достижении температуры кипения данного фенола (см. таблицу В.14) начинает перегоняться бесцветное вещество. Первые 2 капли отбрасывают, а следующие 2-3 капли собирают в чистый сухой бюкс (4), предварительно взвешенный вместе с крышкой на весах высокого класса точности. Закрытый бюкс с перегнанным фенолом взвешивают на тех же весах с точностью до четвертого знака после запятой. Массовая доля основного вещества в полученном препарате превышает 98,5 %. В бюкс приливают пипеткой от 6 до 8 см³ ацетона и далее готовят раствор согласно В.22.5.1.

В.22.5.3. Остатки фенола в перегонной колбе растворяют в этиловом спирте и после разбавления большим количеством воды сливают в канализацию (в вытяжном шкафу). Перегонную колбу еще раз ополаскивают спиртом или ацетоном, а затем промывают водой.

Таблица В.14

Температуры кипения фенола и его производных

Соединение	Температура кипения, °С	Соединение	Температура кипения, °С
Фенол	182	4-Хлорфенол	217
2-Метилфенол	191	2,3-Диметилфенол	217
3-Метилфенол	202	2,4-Диметилфенол	211
4-Метилфенол	202	2,5-Диметилфенол	211
2-Этилфенол	207	2,6-Диметилфенол	201
3-Этилфенол	214	3,4-Диметилфенол	227
4-Этилфенол	219	3,5-Диметилфенол	222
2-Хлорфенол	175	Гваякол	205
3-Хлорфенол	214	-	-

В.22.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

В.22.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации каждого фенола в растворе АР-ФН-Х С, мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V}, \quad (\text{В.88})$$

где m – масса навески фенола, г;

V – вместимость мерной колбы, см³.

В.22.6.2. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР-ФН-Х Δ , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{В.89})$$

где C – приписанное раствору АР-ФН-Х значение массовой концентрации фенола, мг/см³;

Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества (фенола) в реактиве, приписанная используемому реактиву, %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

m – масса навески фенола, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР-ФН-Х равна

$$\Delta = 2,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{1,5}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,100}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,031 \text{ мг/см}^3.$$

В.22.7. Требования безопасности

В.22.7.1. При приготовлении аттестованных растворов фенолов соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

В.22.7.2. См. 16.3.5.2.

В.22.7.3. См. 15.3.5.3.

В.22.7.4. Отбор навесок и очистку препаратов фенолов следует проводить в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной защиты – очков и резиновых перчаток. При попадании фенолов на кожу их следует немедленно снять ватным тампоном, обильно смоченным этиловым спиртом, затем тщательно промыть водой с мылом.

В.22.8. Требования к квалификации операторов

См. В.5.8.

В.22.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, наименования конкретного фенола, содержащегося в данном растворе, массовой концентрации фенола, погрешности ее установления и даты приготовления.

В.22.10. Требования к условиям хранения

Аттестованные растворы фенолов хранят в герметично закрытых флаконах в холодильнике не более 6 мес.

В.23. Методика приготовления аттестованных растворов индивидуальных ди- и полихлорфенолов АР-ХФН-Х для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации ди- и полихлорфенолов газохроматографическим методом

В.23.1. Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов индивидуальных ди- и полихлорфенолов, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации ди- и полихлорфенолов в природных и очищенных сточных водах газохроматографическим методом.

В.23.2. Метрологические характеристики

В.23.2.1. Аттестованное значение массовой концентрации ди- и полихлорфенола в аттестованном растворе АР-ХФН-Х составляет $2,00 \text{ мг/см}^3$.

В.23.2.2. Абсолютная величина погрешности аттестованного значения массовой концентрации ди- и полихлорфенола в аттестованном растворе АР-ХФН-Х с вероятностью 0,95 не превышает $0,040 \text{ мг/см}^3$.

В.23.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.23.3.1. Весы высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более 0,0002 г.

В.23.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см³ – 10 шт.

В.23.3.3. Пипетка градуированная 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

В.23.3.4. Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 – 10 шт.

В.23.3.5. Воронки лабораторные, тип В, диаметром 36 мм по ГОСТ 25336-82 – 10 шт.

В.23.3.6. Палочки стеклянные диаметром 4 мм длиной от 12 до 15 см – 10 шт.

В.23.3.7. Шпатель.

В.23.3.8. Склянки для хранения аттестованных растворов вместимостью 50 см³ с завинчивающейся пробкой и плотным полиэтиленовым вкладышем или склянки с притертыми стеклянными пробками той же вместимости – 16 шт.

В.23.4. Исходные компоненты аттестованных растворов

В.23.4.1. ГСО состава: 2,4-дихлорфенола ГСО 7198-95; 2,4,6-трихлорфенола ГСО 7103-94; пентахлорфенола ГСО 7102-94 или индивидуальные образцы ди- и полихлорфенолов гарантированной степени чистоты, импортные (например, производства фирм Supelco, Sigma-Aldrich, Riedel-de Haën): 2,4-дихлорфенол, 2,5-дихлорфенол; 2,3-дихлорфенол; 2,6-дихлорфенол; 3,4-дихлорфенол; 3,5-дихлорфенол; 2,4,6-трихлорфенол; 2,4,5-трихлорфенол; 2,3,5-трихлорфенол; 2,3,6-трихлорфенол; 2,3,4-трихлорфенол; 3,4,5-трихлорфенол; 2,3,5,6-тетрахлорфенол; 2,3,4,5-тетрахлорфенол; 2,3,4,6-тетрахлорфенол; пентахлорфенол с содержанием основного вещества не менее 98%.

В.23.4.2. Изопропиловый спирт (2-пропанол) особой чистоты ос.ч. 11-5 ОП-1 по ТУ 2632-064-44493179-01 с изм. 1,2 или по ТУ 6-09-402-85, х.ч.

В.23.5. Процедура приготовления аттестованных растворов ди- и полихлорфенолов АР-ХФН-Х

На весах высокого класса точности взвешивают в бюксе 0,10 г каждого из ди- и полихлорфенолов с точностью до четвертого знака после запятой. В бюкс приливают пипеткой 5-7 см³ изопропилового спирта и перемешивают чистой палочкой до растворения навески. Количественно (по палочке!) через воронку переносят раствор фенола в мерную колбу вместимостью 50 см³, трижды ополаскивают бюкс, палочку и воронку изопропиловым спиртом, сливая его в ту же мерную колбу, доводят раствор в колбе до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Переносят раствор в склянку с плотно закрывающейся пробкой вместимостью 50 см³. Полученным растворам приписывают массовую концентрацию ди- и полихлорфенола 2,0 мг/см³.

В.23.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

В.23.6.1. Аттестованное значение массовой концентрации каждого ди- и полихлорфенола в растворе АР-ХФН-Х С, мг/см³, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V}, \quad (\text{В.90})$$

где m – масса навески ди- и полихлорфенола, г;
 V – вместимость мерной колбы, см³.

В.23.6.2. Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР-ХФН-Х Δ , мг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{В.91})$$

где Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества (ди- и полихлорфенола), приписанная используемому реактиву, %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР-ХФН-Х равна

$$\Delta = 2,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,10}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,040 \text{ мг/см}^3.$$

В.23.7. Требования безопасности

В.23.7.1. При приготовлении аттестованных растворов ди- и полихлорфенолов соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

В.23.7.2. По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при приготовлении аттестованных растворов, относятся к 1-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

В.23.7.3. См. 15.3.5.3.

В.23.7.4. Взвешивание препаратов ди- и полихлорфенолов следует проводить с использованием средств индивидуальной защиты – респиратора и резиновых перчаток. При попадании ди- и полихлорфенолов на кожу их следует немедленно снять сухим ватным тампоном, затем протереть тампоном, смоченным изопропиловым спиртом, и тщательно промыть водой с мылом.

В.23.8. Требования к квалификации операторов

См. В.5.8.

В.23.9. Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, наименования конкретного ди- и полихлорфенола, содержащегося в данном растворе, массовой концентрации ди- и полихлорфенола, погрешности ее установления и даты приготовления.

В.23.10. Условия хранения

Аттестованные растворы ди- и полихлорфенолов хранят в герметично закрытых флаконах в холодильнике в течение 6 мес.

В.24. Методика приготовления аттестованных растворов и смесей полихлорфенолов для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации полихлорфенолов газохроматографическим методом с дериватизацией ангидридом монохлоруксусной кислоты

В.24.1. Назначение и область применения

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

В.24.2. Метрологические характеристики

В.24.2.1. Метрологические характеристики аттестованных растворов полихлорфенолов АР-ПХФ

В.24.2.1.1. Аттестованное значение массовой концентрации растворов индивидуальных полихлорфенолов в растворе АР-ПХФ составляет 1000 мкг/см^3 .

В.24.2.1.2. Абсолютная величина погрешности установления массовой концентрации индивидуальных полихлорфенолов с вероятностью 0,95 в растворе АР-ПХФ составляет $\pm 22 \text{ мкг/см}^3$ при приготовлении из реактива с массовой долей основного вещества 98 % и $\pm 13 \text{ мкг/см}^3$ при приготовлении из реактива с массовой долей основного вещества 99 %.

В.24.2.2. Метрологические характеристики аттестованной смеси полихлорфенолов АС-ПХФ

Метрологические характеристики аттестованной смеси полихлорфенолов АС-ПХФ при условии приготовления из реактивов с массовой долей основного вещества 98 % и 99 % приведены в таблице В.15.

**Метрологические характеристики аттестованной смеси полихлорфенолов
АС-ПХФ**

Наименование полихлорфенола	Аттестованное значение массовой концентрации полихлорфенола в смеси, мкг/см ³	Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации полихлорфенола в смеси (P = 0,95) при массовой доле основного вещества в реактиве, мкг/см ³	
		98 %	99 %
2,6-дихлорфенол	64,0	±1,6	±1,2
2,4-; 2,5-; 3,5-дихлорфенолы	36,00	±0,90	±0,63
2,3-; 3,4-дихлорфенолы	48,0	±1,3	±1,0
2,4,6-; 2,3,6-трихлорфенолы	24,00	±0,67	±0,52
2,3,5-трихлорфенол	28,00	±0,74	±0,55
2,4,5-трихлорфенол	40,00	±0,98	±0,68
2,3,4-трихлорфенол	32,00	±0,82	±0,59
3,4,5-трихлорфенол	36,00	±0,90	±0,63
2,3,5,6-тетрахлорфенол	20,00	±0,60	±0,48
2,3,4,6-тетрахлорфенол			
2,3,4,5-тетрахлорфенол			
Пентахлорфенол			

В.24.3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

В.24.3.1. Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчёта 0,0001 г.

В.24.3.2. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 25 см³ – 20 шт.

В.24.3.3. Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 13 шт., 2 см³ – 5 шт.

В.24.3.4. Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-14/8 по ГОСТ 25336-82 – 16 шт.

В.24.3.5. Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром 25 мм – 16 шт.

В.24.4. Исходные компоненты аттестованных растворов и смесей

В.24.4.1. Индивидуальные полихлорфенолы гарантированной степени чистоты с массовой долей основного вещества не менее 98 %: 2,4-дихлорфенол (Sigma-Aldrich кат. номер 105953); 2,5-дихлорфенол

(Sigma-Aldrich кат. номер D70007); 2,3-дихлорфенол (Sigma-Aldrich кат. номер D69807); 2,6-дихлорфенол (Sigma-Aldrich кат. номер D70201); 3,4-дихлорфенол (Sigma-Aldrich кат. номер D70406); 3,5-дихлорфенол (Supelco кат. номер 442378 или Fluka кат. номер 31595); 2,4,6-трихлорфенол (Sigma-Aldrich кат. номер T55301); 2,4,5-трихлорфенол (Supelco кат. номер 442301 или Fluka кат. номер 36513); 2,3,5-трихлорфенол (Supelco кат. номер 442285); 2,3,6-трихлорфенол (Supelco кат. номер 442287 или Fluka кат. номер 36745); 2,3,4-трихлорфенол (Sigma-Aldrich кат. номер 153478); 3,4,5-трихлорфенол (Supelco кат. номер 442373); 2,3,5,6-тетрахлорфенол (Supelco кат. номер 442284 или Fluka кат. номер 36518); 2,3,4,5-тетрахлорфенол (Supelco кат. номер 442281); 2,3,4,6-тетрахлорфенол (Supelco кат. номер 442282) и пентахлорфенол (Sigma-Aldrich кат. номер P2604 или Supelco кат. номер 44555-U).

В.24.4.2. Изопропиловый спирт по ТУ 2632-064-44493179-01, ос.ч. 11-5 ОП-1 или спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87 любого сорта.

В.24.5. Процедура приготовления аттестованных растворов и смесей полихлорфенолов

В.24.5.1. Приготовление аттестованного раствора АР-ПХФ

Перед проведением операций по приготовлению аттестованных растворов полихлорфенолов весовым методом необходимо образцы веществ и растворитель (спирт) выдержать в течение двух часов в рабочем помещении. В качестве растворителя применяют более чистый спирт (изопропиловый или этиловый), контролируя его чистоту холодным опытом (см. 21.3.3.9.1). Процедура приготовления аттестованных растворов одинакова для всех полихлорфенолов.

Для приготовления аттестованного раствора индивидуального полихлорфенола АР-ПХФ взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,0250 г соответствующего вещества, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 25 см³, растворяют в небольшом количестве растворителя и доводят объём до метки на колбе после полного растворения вещества.

Полученному раствору приписывают концентрацию 1000 мкг/см³.

В.24.5.2. Приготовление аттестованной смеси АС-ПХФ

Для приготовления аттестованной смеси полихлорфенолов АС-ПХФ с различной массовой концентрацией каждого соединения (при отличии исходной концентрации растворов индивидуальных полихлорфенолов АР-ПХФ от 1000 мкг/см³) рассчитывают объём аттестованного раствора полихлорфенола АР-ПХФ, необходимый для приготовления 25 см³ смеси, по формуле

$$V_j = \frac{C_j \cdot 25}{C_i}, \quad (\text{В.92})$$

где V_j – объём аттестованного раствора индивидуального полихлорфенола, см³;

C_j – массовая концентрация индивидуального полихлорфенола в аттестованной смеси АС-ПХФ, мкг/см³;

C_i – массовая концентрация индивидуального полихлорфенола в аттестованном растворе АР-ПХФ, мкг/см³.

Для приготовления аттестованной смеси полихлорфенолов отбирают в мерную колбу вместимостью 25 см³ аликвоты аттестованных растворов индивидуальных полихлорфенолов АР-ПХФ: 1,6 см³ раствора 2,6-дихлорфенола и по 1,2 см³ растворов 2,3- и 3,4-дихлорфенолов градуированными пипетками вместимостью 2 см³; 1,0 см³ раствора 2,4,5-трихлорфенола; по 0,9 см³ растворов 2,4-, 2,5- и 3,5-дихлорфенолов, а также 3,4,5-трихлорфенола; 0,8 см³ раствора 2,3,4-трихлорфенола; 0,7 см³ раствора 2,3,5-трихлорфенола; по 0,6 см³ растворов 2,3,6- и 2,4,6-трихлорфенолов; по 0,5 см³ растворов всех тетрахлорфенолов и пентахлорфенола градуированными пипетками вместимостью 1 см³. Объём раствора доводят до метки на колбе растворителем и тщательно перемешивают.

Полученной смеси АС-ПХФ приписывают массовые концентрации полихлорфенолов, приведенные в таблице В.15.

В.24.6. Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

В.24.6.1. Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР-ПХФ

Аттестованное значение массовой концентрации полихлорфенола C_i , мкг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_i = \frac{m \cdot 10^6}{V}, \quad (\text{В.93})$$

где m – масса навески полихлорфенола, г;

10^6 – количество микрограммов в одном грамме, мкг/г;

V – вместимость мерной колбы, см³.

Расчет погрешности установления массовой концентрации в аттестованном растворе АР-ПХФ Δ_i , мкг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_i = C_i \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.94})$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества, приписанная реактиву, %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Погрешность установления массовой концентрации полихлорфенола в аттестованном растворе АР-ПХФ при массовой доле основного вещества 98 % (Δ_1) и 99 % (Δ_2) в реактиве равна, соответственно

$$\Delta_1 = 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,0250}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 22 \text{ мкг/см}^3,$$

$$\Delta_2 = 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,0250}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 13 \text{ мкг/см}^3.$$

В.24.6.2. Расчет метрологических характеристик аттестованной смеси АС-ПХФ

Аттестованные значения массовых концентраций каждого полихлорфенола в смеси АС-ПХФ C_j , мкг/см³, рассчитывают по формуле

$$C_j = \frac{C_i \cdot V_j}{25}, \quad (\text{B.95})$$

Расчет погрешности установления массовой концентрации полихлорфенола в аттестованной смеси выполняют по формуле

$$\Delta_j = C_j \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_i}{C_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_j}}{V_j}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \quad (\text{B.96})$$

где Δ_{V_j} – предельное значение возможного отклонения объема V_j от номинального значения, см^3 .

Погрешности установления массовой концентрации для 2,6-дихлорфенола в аттестованной смеси АС-ПХФ при массовой доле основного вещества в реактиве 98 % (Δ_3) и 99 % (Δ_4) равны

$$\Delta_3 = 64,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{22}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{1,6}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 1,6 \text{ мкг/см}^3,$$

$$\Delta_4 = 64,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{13}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{1,6}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 1,2 \text{ мкг/см}^3.$$

Погрешности установления массовой концентрации для 2,4-; 2,5-; 3,5-дихлорфенолов и 3,4,5-трихлорфенола в аттестованной смеси АС-ПХФ при массовой доле основного вещества 98 % (Δ_5) и 99 % (Δ_6) в реактиве равны

$$\Delta_5 = 36,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{22}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,9}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,90 \text{ мкг/см}^3,$$

$$\Delta_6 = 36,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{13}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,9}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,63 \text{ мкг/см}^3.$$

Погрешности установления массовой концентрации для 2,3- и 3,4-дихлорфенолов в аттестованной смеси АС-ПХФ при массовой доле основного вещества 98 % (Δ_7) и 99 % (Δ_8) в реактиве равны

$$\Delta_7 = 48,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{22}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{1,2}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 1,3 \text{ мкг/см}^3,$$

$$\Delta_8 = 48,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{13}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{1,2}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 1,0 \text{ мкг/см}^3.$$

Погрешности установления массовой концентрации для 2,4,6- и 2,3,6-трихлорфенолов в аттестованной смеси АС-ПХФ при массовой доле основного вещества 98 % (Δ_9) и 99 % (Δ_{10}) в реактиве равны

$$\Delta_9 = 24,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{22}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,6}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,67 \text{ мкг/см}^3,$$

$$\Delta_{10} = 24,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{13}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,6}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,52 \text{ мкг/см}^3.$$

Погрешности установления массовой концентрации для 2,3,5-трихлорфенола в аттестованной смеси АС-ПХФ при массовой доле основного вещества 98 % (Δ_{11}) и 99 % (Δ_{12}) в реактиве равны

$$\Delta_{11} = 28,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{22}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,7}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,74 \text{ мкг/см}^3,$$

$$\Delta_{12} = 28,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{13}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,7}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,55 \text{ мкг/см}^3.$$

Погрешности установления массовой концентрации для 2,4,5-трихлорфенола в аттестованной смеси АС-ПХФ при массовой доле основного вещества 98 % (Δ_{13}) и 99 % (Δ_{14}) в реактиве равны

$$\Delta_{13} = 40,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{22}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,98 \text{ мкг/см}^3,$$

$$\Delta_{14} = 40,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{13}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,68 \text{ мкг/см}^3.$$

Погрешности установления массовой концентрации для 2,3,4-трихлорфенола в аттестованной смеси АС-ПХФ при массовой доле основного вещества 98 % (Δ_{15}) и 99 % (Δ_{16}) в реактиве равны

$$\Delta_{15} = 32,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{22}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,8}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,82 \text{ мкг/см}^3,$$

$$\Delta_{16} = 32,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{13}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,8}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,59 \text{ мкг/см}^3.$$

Погрешности установления массовой концентрации для всех тетрахлорфенолов и пентахлорфенола в аттестованной смеси АС-ПХФ при массовой доле основного вещества 98 % (Δ_{17}) и 99 % (Δ_{18}) в реактиве равны

$$\Delta_{17} = 20,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{22}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,5}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,60 \text{ мкг/см}^3,$$

$$\Delta_{18} = 20,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{13}{1000}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,5}\right)^2 + \left(\frac{0,08}{25}\right)^2} = 0,48 \text{ мкг/см}^3.$$

В.24.7. Требования безопасности

См. В.23.7.

В.24.8. Требования к квалификации операторов

См. В.5.8.

В.24.9. Требования к маркировке

См. В.23.9.

В.24.10. Условия хранения

Аттестованные растворы АР-ПХФ следует хранить в тёмной, плотно закрытой склянке в холодильнике не более 6 мес.

Аттестованную смесь АС-ПХФ следует хранить в темной, плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

Приложение С

Очистка растворителей

С.1. Приготовление растворов

С.1.1. Раствор гидрокарбоната натрия, 5 %-ный
Растворяют 5 г гидрокарбоната натрия в 95 см³ дистиллированной воды.

С.1.2. Раствор гидроксида натрия, 2 моль/дм³
Растворяют 8 г гидроксида натрия в 100 см³ дистиллированной воды в термостойком стакане.

С.2. Очистка гексана

С.2.1. Собирают установку для перегонки растворителей, выполненную из стекла группы ТС и состоящую из круглодонной колбы типа К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³, дефлегматора длиной 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадки типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильника типа ХПТ исполнения 1 длиной не менее 400 мм, алонжа типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23 по ГОСТ 25336-82, термометра лабораторного ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23, длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С, ценой деления шкалы – 0,5 °С по ТУ 25-2021.007-88, и перегоняют гексан, отбрасывая первые 50 см³ и отбирая фракцию с температурой кипения от 68,5 °С до 69,0 °С.

Перегнанный гексан хранят в плотно закрытых склянках с пробкой, имеющей тефлоновую прокладку, до появления мешающих определению пиков, проверяя чистоту по 21.3.3.9.1.

С.2.2. Если после повторной перегонки гексана на хроматограмме по-прежнему присутствуют мешающие определению пики, либо после первой перегонки количество или высота пиков не уменьшается, в делительную воронку вместимостью 1000 см³ помещают 800 см³ загрязнённого гексана (или гексана из слива) и промывают его 50 см³ дистиллированной воды в течение 3 мин. После расслоения водную фазу отбрасывают. К гексану в воронке добавляют 25 см³ концентрированной серной кислоты и встряхивают содержимое в течение 3 мин. Если слой кислоты заметно потемнел, то обработку кислотой

повторяют. После отстаивания кислоту отбрасывают, органическую фазу промывают 50-60 см³ дистиллированной воды, затем 50 см³ 5%-ного раствора гидрокарбоната натрия и 2 раза по 50 см³ дистиллированной воды.

Сливают воду, переносят гексан в стакан вместимостью 1000 см³ и добавляют безводный сульфат натрия при перемешивании для осушки растворителя. Собирают установку для перегонки растворителей. Процедура перегонки приведена в С.2.1.

Очищенный гексан проверяют, как и каждую новую партию растворителя по 21.3.3.9.1.

С.3. Очистка толуола

С.3.1. Загрязнённый толуол перегоняют в установке для перегонки растворителей согласно С.2.1, отбирая фракцию с температурой кипения от 110 °С до 111 °С.

Перегнанный толуол хранят в плотно закрытых склянках с пробкой, имеющей тефлоновую прокладку, до появления мешающих определению пиков, проверяя чистоту по 21.3.3.9.1.

С.3.2. Для очистки толуола из слива в делительную воронку вместимостью 1000 см³ помещают 800 см³ растворителя, промывают его 50 см³ раствора гидроксида натрия, 2 моль/дм³, интенсивным встряхиванием в течение 3 мин. После расслоения водную фазу отбрасывают и, добавив 50 см³ дистиллированной воды, процедуру повторяют.

Далее собирают установку для перегонки растворителей. Процедура перегонки приведена в С.3.1.

Приложение D

Альтернативная процедура получения активированной меди

В стакане (низком) вместимостью 250 см³ растворяют 10 г сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в 100 см³ дистиллированной воды, добавляют 4 см³, 2 моль/дм³, раствора соляной кислоты и помещают раствор в баню со льдом на 20 минут (лучше на магнитной мешалке). Готовят суспензию из 3 г порошка Zn в 5 см³ дистиллированной воды, которую медленно добавляют к раствору сульфата меди, после чего вынимают стакан из ледяной бани, осторожно помешивая до исчезновения голубой окраски раствора, и оставляют на 1 час при комнатной температуре. Медь образует хлопьевидный красный осадок. Сливают жидкость с мелкими частицами меди и осторожно, избегая сильного перемешивания, промывают несколько раз дистиллированной водой. Нельзя допускать высыхания воды во избежание окисления меди кислородом воздуха. Допустимо хранение меди под слоем воды в морозильной камере. Перед использованием медь промывается ацетоном для удаления воды (не менее 3-4 раз) и гексаном (2-3 раза).

Для устранения мешающего влияния серы к экстракту, помещённому в пробирку для центрифугирования, добавляется небольшое количество меди и процедура повторяется через 1-2 минуты до тех пор, пока следующая порция не будет окрашиваться в чёрный цвет. Мелкие частицы меди удаляются центрифугированием при 1000-1500 об/мин в течение 2-3 минут. Экстракт отбирают и упаривают, а медь в пробирке дважды промывают 1-2 см³ гексана, промывные порции гексана объединяют с пробой и упаривают до 1,0 см³.

Приложение Е

Перекристаллизация дигидрофосфата калия и гидрофосфата натрия

Е.1. Перекристаллизация дигидрофосфата калия

Растворяют от 70 до 80 г дигидрофосфата калия в 100 см³ горячей дистиллированной воды (температура от 80 °С до 85 °С), раствор фильтруют через складчатый бумажный фильтр «белая лента», предварительно промытый 70 см³ горячей дистиллированной воды. Фильтрат собирают в стакан вместимостью 250 см³, затем охлаждают в холодной воде с температурой не выше 5 °С. Выпавшие кристаллы отфильтровывают под вакуумом через воронку с пористым стеклянным фильтром, промывают 20 см³ холодной дистиллированной воды и как можно полнее отсасывают воду. При необходимости перекристаллизацию повторяют. Отфильтрованные кристаллы переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при температуре 120 °С до постоянной массы. Хранят перекристаллизированный дигидрофосфат калия в плотно закрытом бюксе в течение 3 мес. Выход препарата около 50 г.

Е.2. Перекристаллизация гидрофосфата натрия

Растворяют от 80 до 90 г гидрофосфата натрия в 100 см³ горячей дистиллированной воды при температуре от 80 °С до 85 °С (не выше!), раствор фильтруют через складчатый бумажный фильтр «белая лента», предварительно промытый 70 см³ горячей дистиллированной воды. Фильтрат собирают в стакан вместимостью 250 см³, затем охлаждают в холодной воде с температурой не выше 5 °С. Выпавшие кристаллы отфильтровывают под вакуумом через воронку с пористым стеклянным фильтром, промывают 20 см³ холодной дистиллированной воды и как можно полнее отсасывают воду. При необходимости перекристаллизацию повторяют. Отфильтрованные кристаллы переносят тонким слоем в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при температуре от 35 °С до 37 °С (не выше!) до постоянной массы (около 2 сут). Хранят перекристаллизированный гидрофосфат натрия в плотно закрытом бюксе в течение 3 мес. Выход препарата ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) около 40 г.

Приложение F

Синтез азометина-Аш

Растворяют 18 г Аш-кислоты в 1 дм³ дистиллированной воды при слабом нагревании, фильтруют раствор через бумажный фильтр в круглодонную двугорлую колбу. Нейтрализуют полученный раствор 10 %-ным раствором гидроксида калия по универсальной индикаторной бумаге и затем добавляют по каплям концентрированную соляную кислоту при непрерывном перемешивании раствора до рН 1,5-3,0 (около 4 см³). Добавляют 20 см³ свежеперегнанного салицилового альдегида ($t_{\text{кип}} = 196,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) и энергично перемешивают раствор мешалкой со стеклянной насадкой в течение 1 часа при слабом нагревании (от 50 °С до 70 °С). После этого мешалку удаляют, а раствор оставляют на ночь для полного осаждения азометина-Аш.

Перегонку салицилового альдегида проводят, нагревая небольшое его количество в колбе Вюрца. Отгон собирают в пробирку с притертой пробкой вместимостью 5-10 см³ непосредственно из отвода колбы (без холодильника).

Примечание - Если салициловый альдегид имеет бледно-жёлтую окраску, его допускается использовать без перегонки.

На следующий день содержимое колбы фильтруют через фильтрующую воронку с пористой пластиной, осадок на фильтре промывают 4 раза по 15 см³ этилового спирта, 2-3 раза по 10 см³ диэтилового эфира и сушат до постоянной массы при 90-100 °С.

Полученный реактив имеет светло-оранжевую окраску. При хранении реактива в герметично закупоренном флаконе в темном месте свойства его не изменяются в течение длительного времени.

Для приготовления 10 %-ного раствора гидроксида калия растворяют 10 г реактива в 90 см³ дистиллированной воды.

Приложение Г

Градуировочные зависимости для определения сероводорода и сульфидов



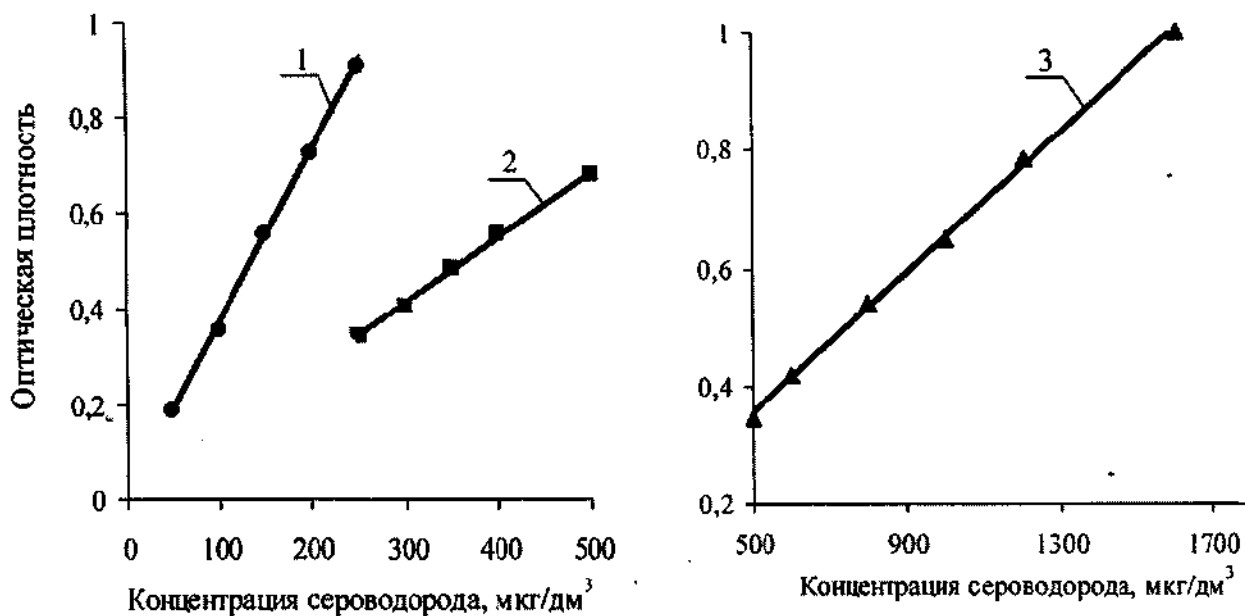
1 — кювета 2 см; 2 — кювета 1 см

Рис. G.1. Градуировочные зависимости для экстракционно-фотометрических измерений на спектрофотометрах или фотометрах с непрерывной разверткой спектра при длине волны 656 нм



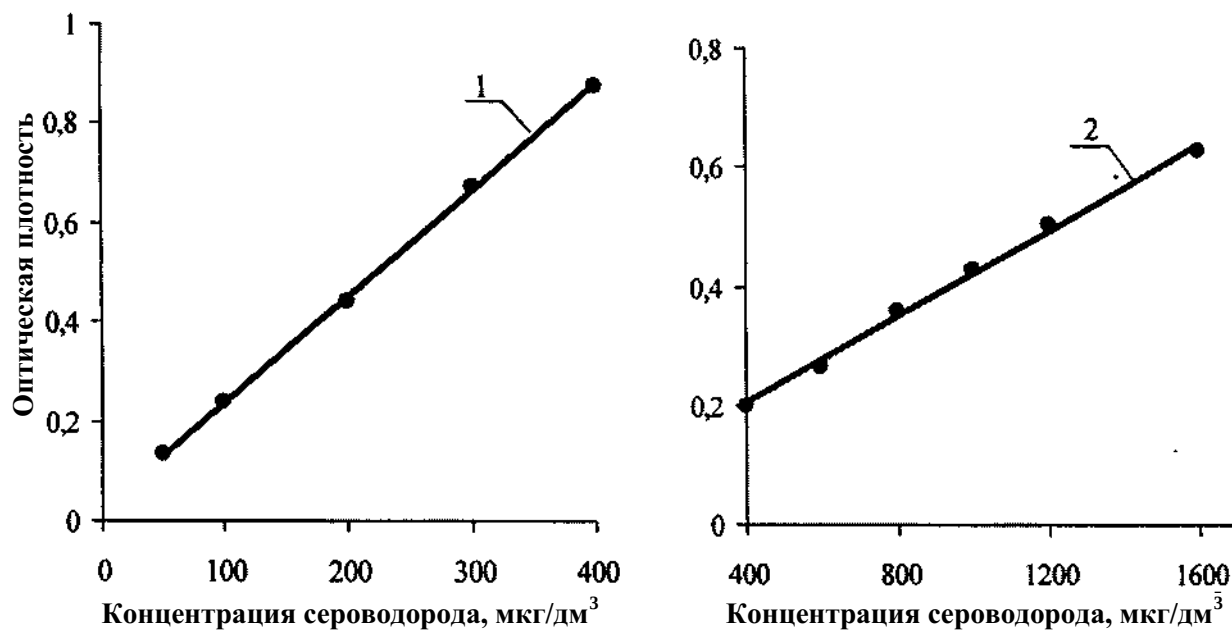
1 — кювета 2 см; 2 — кювета 1 см

Рис. G.2. Градуировочные зависимости для экстракционно-фотометрических измерений на фотометрах, снабженных светофильтрами; светофильтр 670 нм



1 – кювета 5 см; 2 – кювета 2 см; 3 – кювета 1 см

Рис. G.3. Градуировочные зависимости для фотометрических измерений на спектрофотометрах или фотометрах с непрерывной разверткой спектра при длине волны 667 нм



1 – кювета 5 см; 2 – кювета 1 см

Рис. G.4. Градуировочные зависимости для фотометрических измерений на фотометрах, снабженных светофильтрами (светофильтр 670 нм)

Приложение Н

Определение поправочного коэффициента для учета потерь цианидов при отдувке из воды

Поправочный коэффициент b может изменяться в зависимости от конфигурации конкретной установки для отдувки. Для определения поправочного коэффициента в круглодонную колбу помещают 100 см³ дистиллированной воды, добавляют 1,0 см³ аттестованного раствора гексацианоферрата калия с массовой концентрацией цианидов 5,00 мкг/см³, добавляют 10 см³ раствора сульфата меди, 200 г/дм³, 2 см³ 35 %-ного раствора хлорида олова и 10 см³ концентрированной соляной кислоты. Соединяют элементы установки, опускают круглодонную колбу в водяную баню, нагретую до 92-95 °С, включают микрокомпрессор или вакуум-насос и проводят отдувку в течение 60 минут, поглощая выделяющуюся HCN в поглотительном сосуде, куда предварительно приливают 4,0 см³ раствора гидроксида натрия, 0,2 моль/дм³.

Полученный концентрат из поглотительного сосуда количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³, обмывая стенки сосуда дистиллированной водой, и доводят дистиллированной водой до метки. Затем отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см³ полученного раствора, переносят в коническую колбу вместимостью 25 см³ и проводят анализ концентрата в соответствии с 20.4.10.1.3 и 20.4.10.1.4.

Расчет поправочного коэффициента выполняют по формуле

$$b = \frac{q}{q_0}, \quad (\text{Н.1})$$

где q — количество цианидов, добавленное в пробу, мкг;

q_0 — количество цианидов в 25 см³ концентрата, найденное по градуировочной зависимости, мкг.

Процедуру повторяют от 3 до 5 раз и за окончательную величину b принимают среднее арифметическое из полученных значений.

Приложение К

Перевод значений pNH_4 в массовую концентрацию аммонийного азота

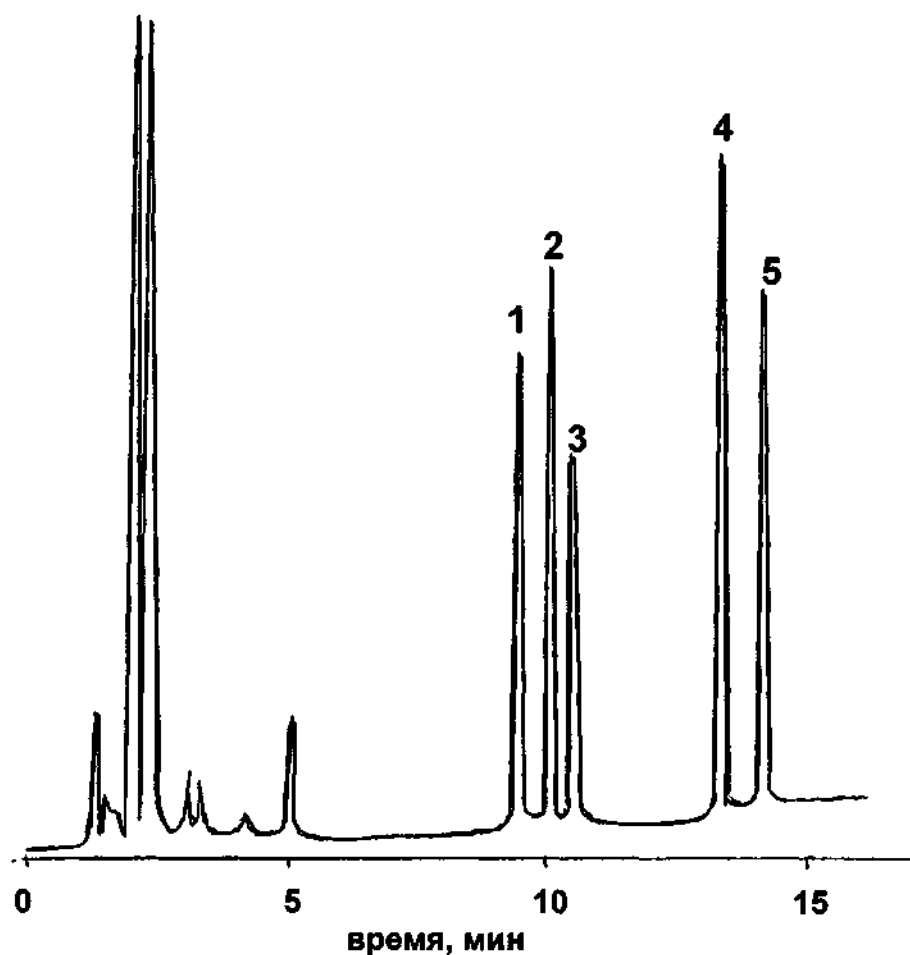
pNH_4	C, мг/дм ³	pNH_4	C, мг/дм ³	pNH_4	C, мг/дм ³	pNH_4	C, мг/дм ³
3,00	14,0	3,40	5,57	3,80	2,22	4,20	0,883
3,01	13,7	3,41	5,45	3,81	2,17	4,21	0,863
3,02	13,4	3,42	5,32	3,82	2,12	4,22	0,843
3,03	13,1	3,43	5,20	3,83	2,07	4,23	0,824
3,04	12,8	3,44	5,08	3,84	2,02	4,24	0,806
3,05	12,5	3,45	4,97	3,85	1,98	4,25	0,787
3,06	12,2	3,46	4,85	3,86	1,93	4,26	0,769
3,07	11,9	3,47	4,74	3,87	1,89	4,27	0,752
3,08	11,6	3,48	4,64	3,88	1,84	4,28	0,734
3,09	11,4	3,49	4,53	3,89	1,80	4,29	0,718
3,10	11,1	3,50	4,43	3,90	1,76	4,30	0,702
3,11	10,9	3,51	4,33	3,91	1,72	4,31	0,686
3,12	10,6	3,52	4,23	3,92	1,68	4,32	0,670
3,13	10,4	3,53	4,13	3,93	1,64	4,33	0,655
3,14	10,1	3,54	4,04	3,94	1,61	4,34	0,640
3,15	9,91	3,55	3,95	3,95	1,57	4,35	0,625
3,16	9,68	3,56	3,86	3,96	1,54	4,36	0,611
3,17	9,46	3,57	3,77	3,97	1,50	4,37	0,597
3,18	9,25	3,58	3,68	3,98	1,46	4,38	0,584
3,19	9,04	3,59	3,60	3,99	1,43	4,39	0,570
3,20	8,83	3,60	3,52	4,00	1,40	4,40	0,557
3,21	8,63	3,61	3,44	4,01	1,37	4,41	0,545
3,22	8,44	3,62	3,36	4,02	1,34	4,42	0,532
3,23	8,24	3,63	3,28	4,03	1,31	4,43	0,520
3,24	8,06	3,64	3,21	4,04	1,28	4,44	0,508
3,25	7,87	3,65	3,13	4,05	1,25	4,45	0,497
3,26	7,69	3,66	3,06	4,06	1,22	4,46	0,485
3,27	7,52	3,67	2,99	4,07	1,19	4,47	0,474
3,28	7,35	3,68	2,92	4,08	1,16	4,48	0,464
3,29	7,18	3,69	2,86	4,09	1,14	4,49	0,453
3,30	7,02	3,70	2,79	4,10	1,11	4,50	0,443
3,31	6,86	3,71	2,73	4,11	1,09	4,51	0,433
3,32	6,70	3,72	2,67	4,12	1,06	4,52	0,423
3,33	6,55	3,73	2,61	4,13	1,04	4,53	0,413
3,34	6,40	3,74	2,55	4,14	1,01	4,54	0,404
3,35	6,25	3,75	2,49	4,15	0,991	4,55	0,394
3,36	6,11	3,76	2,43	4,16	0,968	4,56	0,386
3,37	5,97	3,77	2,38	4,17	0,946	4,57	0,377
3,38	5,84	3,78	2,32	4,18	0,925	4,58	0,368
3,39	5,70	3,79	2,27	4,19	0,904	4,59	0,360

Продолжение приложения К

pNH ₄	C, мг/дм ³	pNH ₄	C, мг/дм ³	pNH ₄	C, мг/дм ³	pNH ₄	C, мг/дм ³
4,60	0,352	4,82	0,212	5,04	0,128	5,26	0,077
4,61	0,344	4,83	0,207	5,05	0,125	5,27	0,075
4,62	0,336	4,84	0,202	5,06	0,122	5,28	0,074
4,63	0,328	4,85	0,198	5,07	0,119	5,29	0,072
4,64	0,321	4,86	0,193	5,08	0,116	5,30	0,070
4,65	0,313	4,87	0,189	5,09	0,114	5,31	0,069
4,66	0,306	4,88	0,184	5,10	0,111	5,32	0,067
4,67	0,299	4,89	0,180	5,11	0,109	5,33	0,066
4,68	0,292	4,90	0,176	5,12	0,106	5,34	0,064
4,69	0,286	4,91	0,172	5,13	0,104	5,35	0,062
4,70	0,279	4,92	0,168	5,14	0,101	5,36	0,061
4,71	0,273	4,93	0,164	5,15	0,099	5,37	0,060
4,72	0,267	4,94	0,161	5,16	0,097	5,38	0,058
4,73	0,261	4,95	0,157	5,17	0,095	5,39	0,057
4,74	0,255	4,96	0,154	5,18	0,092	5,40	0,056
4,75	0,249	4,97	0,150	5,19	0,090	5,41	0,054
4,76	0,243	4,98	0,146	5,20	0,088	5,42	0,053
4,77	0,238	4,99	0,143	5,21	0,086	5,43	0,052
4,78	0,232	5,00	0,140	5,22	0,084	5,44	0,051
4,79	0,227	5,01	0,137	5,23	0,082	5,45	0,050
4,80	0,222	5,02	0,134	5,24	0,081	5,46	0,048
4,81	0,217	5,03	0,131	5,25	0,079		

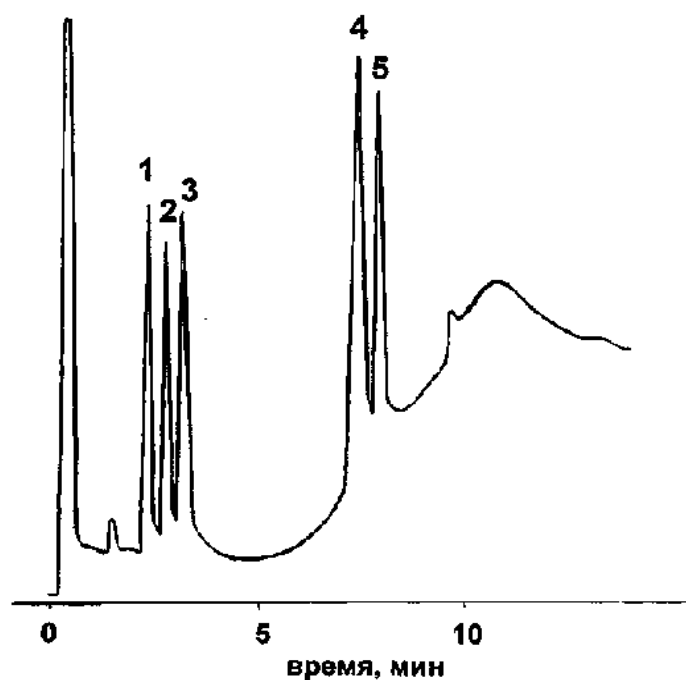
Приложение L

Примеры хроматограмм ди- и полихлорфенолов и их ацетатов



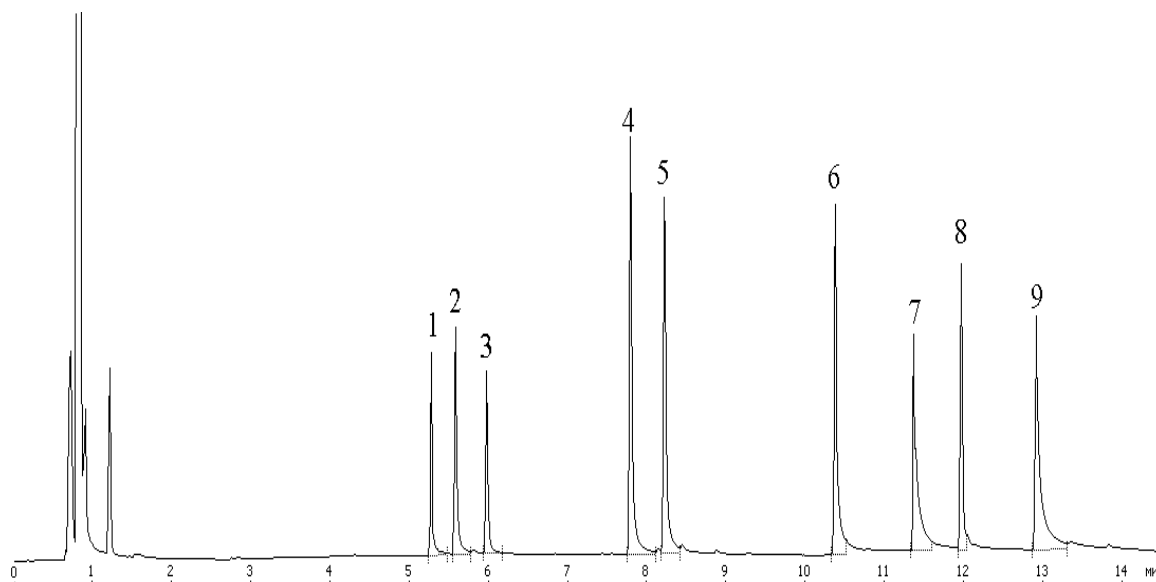
1 – 2,4-дихлорфенол (0,4 мкг); 2 – 3,4-дихлорфенол (0,6 мкг);
3 – 2,4,6-трихлорфенол (0,1 мкг); 4 – 2,4,6-трибромфенол (0,1 мкг);
5 – пентахлорфенол (0,1 мкг)

Рис. L.1. Хроматограмма ацетильных производных ди- и полихлорфенолов на капиллярной колонке с неподвижной фазой SE-54



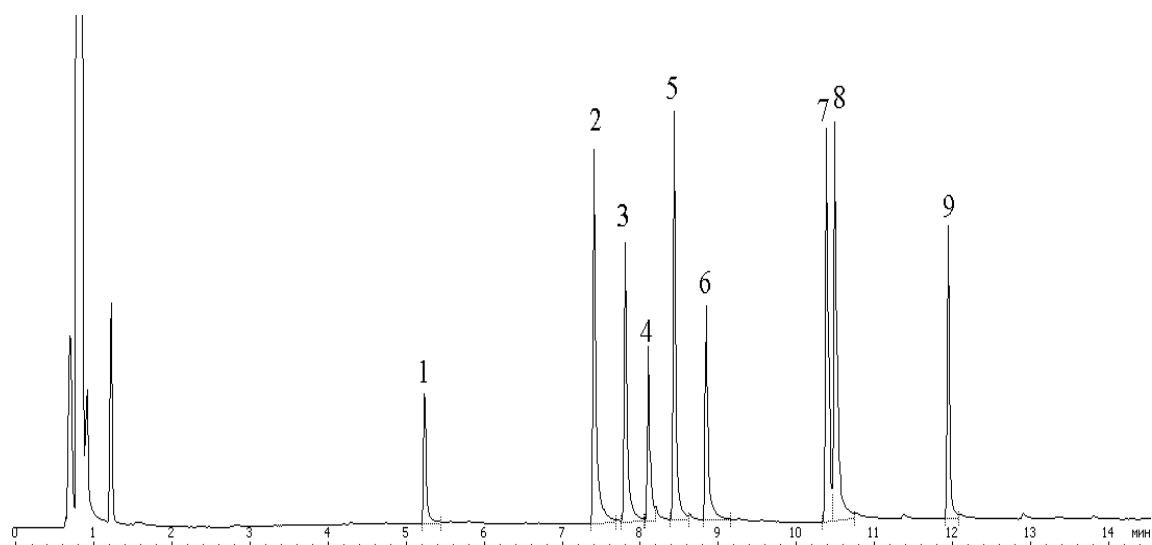
- 1 – 2,4-дихлорфенол (0,4 мкг); 2 – 2,4,6-трихлорфенол (0,1 мкг);
 3 – 3,4-дихлорфенол (0,6 мкг); 4 – 2,4,6-трибромфенол (0,1 мкг);
 5 – пентахлорфенол (0,1 мкг)

Рис. L.2. Хроматограмма ацетильных производных ди- и полихлорфенолов на набивной колонке с неподвижной фазой ХЕ-60



- 1 – 2,4-дихлорфенол (0,4 мкг); 2 – 2,3 дихлорфенол (0,4 мкг); 3 – 2,6 дихлорфенол (0,4 мкг); 4 – 2,4,6 – трихлорфенол (0,1 мкг); 5 – 2,3,4 – трихлорфенол (0,1 мкг);
 6 – 2,3,5,6-тетрахлорфенол (0,1 мкг); 7 – 3,4,5-трихлорфенол (0,1 мкг); 8 – гексахлорбензол (0,04 мкг); 9 – пентахлорфенол (0,1 мкг)

Рис. L.3. Хроматограмма неацилированных ди- и полихлорфенолов на капиллярной колонке HP 50+



1 – 2,5-дихлорфенол (0,4 мкг); 2 – 2,3,5 - трихлорфенол (0,1 мкг); 3 – 2,4,5 –трихлорфенол (0,1 мкг); 4 – 3,5-дихлорфенол (0,6 мкг); 5 – 2,3,6 – трихлорфенол (0,1 мкг); 6 – 3,4 –дихлорфенол (0,6 мкг); 7 – 2,3,4,5-тетрахлорфенол (0,1 мкг); 8 – 2,3,4,6-тетрахлорфенол (0,1 мкг); 9 – гексахлорбензол (0,04 мкг)

Рис. L.4. Хроматограмма неацилированных ди- и полихлорфенолов на капиллярной колонке HP 50+

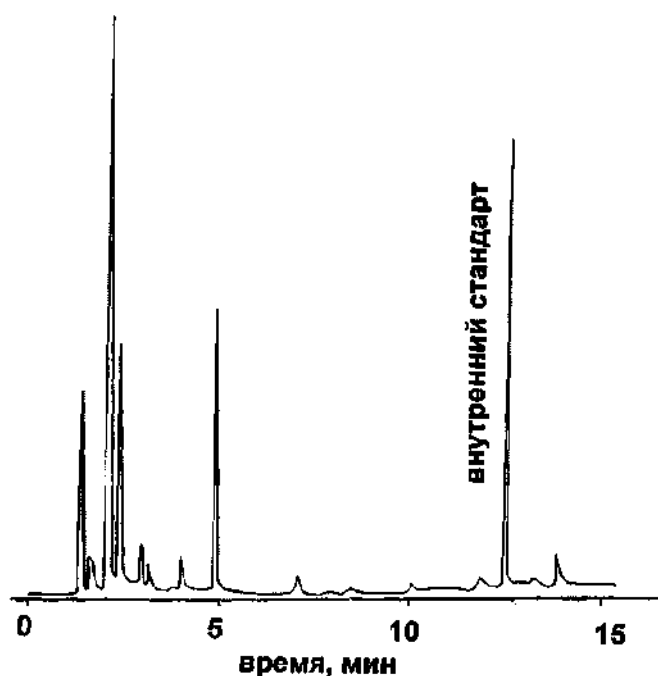
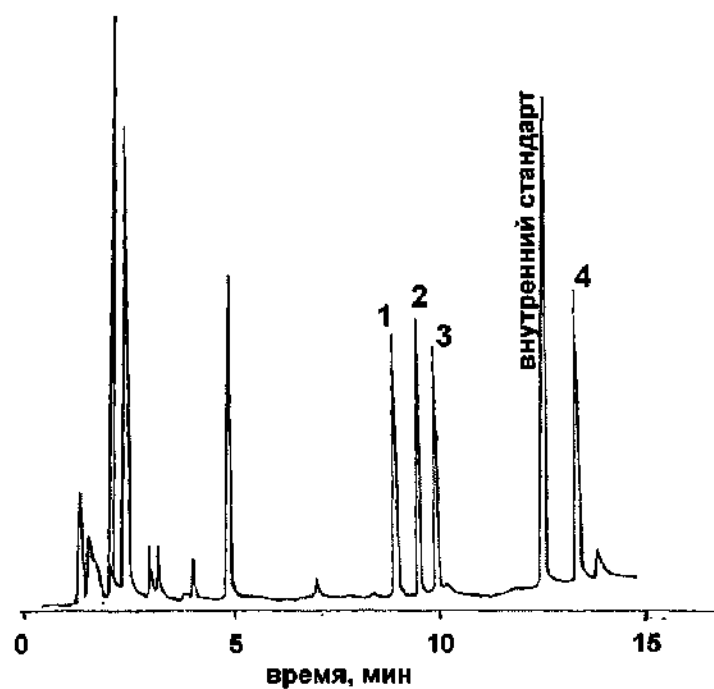
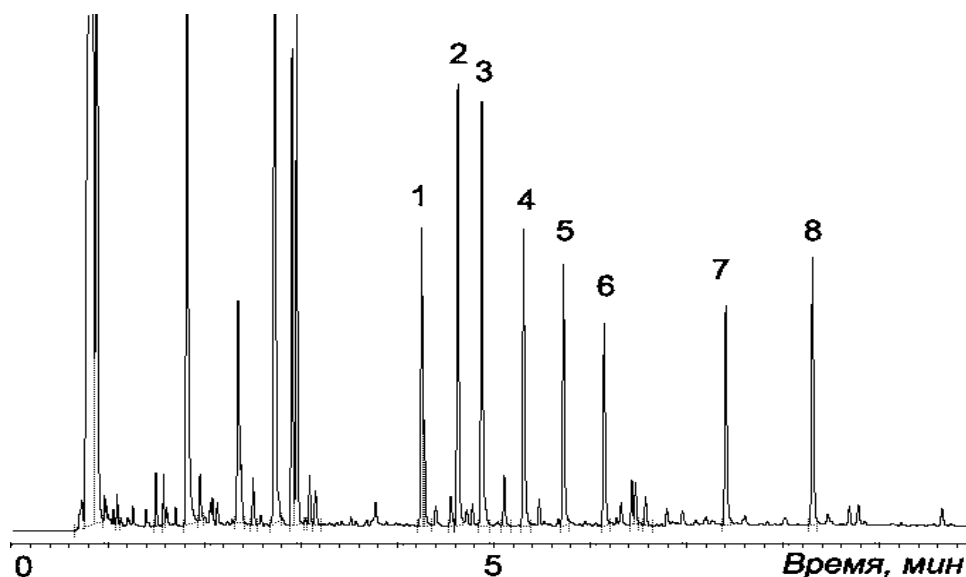


Рис. L.5. Хроматограмма экстракта пробы речной воды на капиллярной колонке с неподвижной фазой SE-54 (с ацилированием)



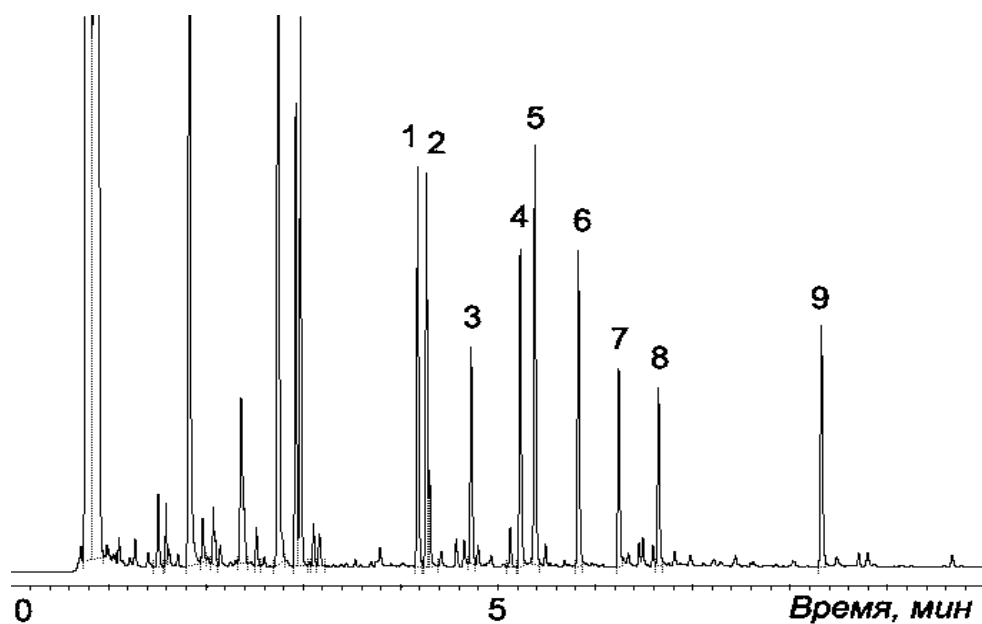
1 – 2,4-дихлорфенол (1,2 мкг/дм³); **2** – 3,4-дихлорфенол (1,8 мкг/дм³);
3 – 2,4,6-трихлорфенол (0,3 мкг/дм³); **4** – пентахлорфенол (0,3 мкг/дм³)

Рис. L.6. Хроматограмма экстракта пробы речной воды с добавкой ди- и полихлорфенолов на капиллярной колонке с неподвижной фазой SE-54 (с ацилированием)



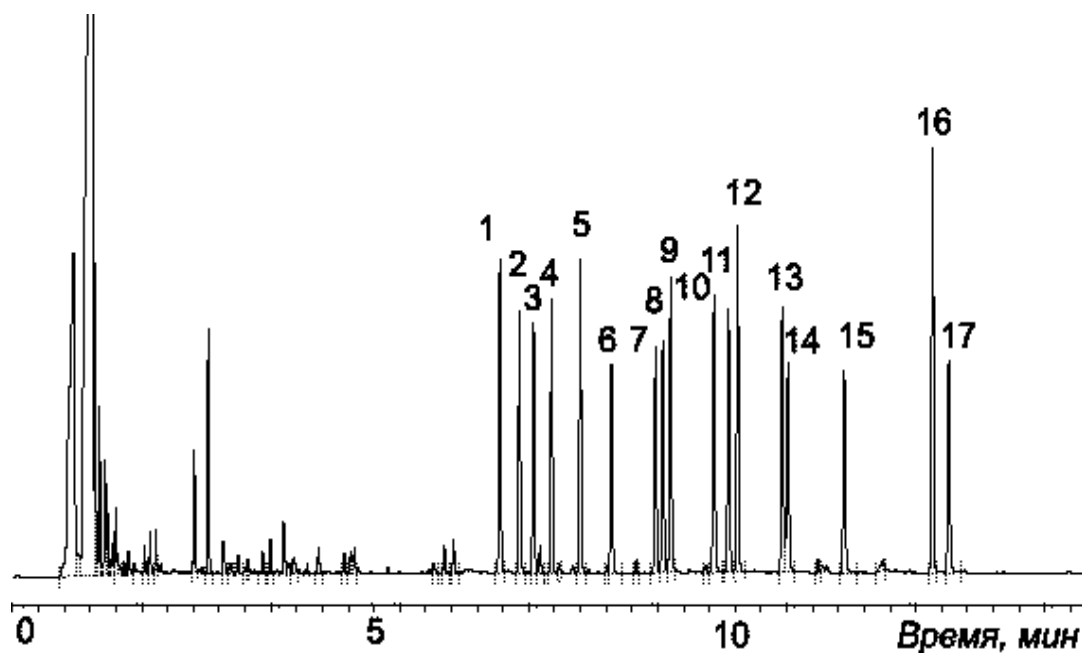
1 – 2,6-дихлорфенол; **2** – 2,3-дихлорфенол; **3** – 2,4,6-трихлорфенол;
4 – 2,4,5-трихлорфенол; **5** – 3,4,5-трихлорфенол; **6** – 2,3,5,6-тетрахлорфенол;
7 – пентахлорфенол; **8** – внутренний стандарт

Рис. L.7. Хроматограмма градуировочного образца смеси монохлорацетатов полихлорфенолов на колонке НР-50+



1 – 3,4-дихлорфенол; 2 – 3,5-дихлорфенол; 3 – 2,5-дихлорфенол;
 4 – 2,3,4-трихлорфенол; 5 – 2,3,5-трихлорфенол; 6 – 2,3,6-трихлорфенол;
 7 – 2,3,4,5-тетрахлорфенол; 8 – 2,3,4,6-тетрахлорфенол; 9 – внутренний стандарт

Рис. L.8. Хроматограмма градуировочного образца смеси полихлорфенолов на колонке HP-50+



1 – 2,6-дихлорфенол; 2 – 2,5-дихлорфенол; 3 – 3,5-дихлорфенол;
 4 – 2,3-дихлорфенол; 5 – 3,4-дихлорфенол; 6 – 2,4,6-трихлорфенол;
 7 – 2,3,6-трихлорфенол; 8 – 2,3,5-трихлорфенол; 9 – 2,4,5-трихлорфенол;
 10 – 2,3,4-трихлорфенол; 11 – 3,4,5-трихлорфенол; 12 – внутренний стандарт;
 13 – 2,3,5,6-тетрахлорфенол; 14 – 2,3,4,6-тетрахлорфенол;
 15 – 2,3,4,5-тетрахлорфенол; 16 – дибутилфталат; 17 – пентахлорфенол

Рис. L.9. Хроматограмма градуировочного образца смеси полихлорфенолов на колонке HP-5

Оглавление

15. Летучие органические вещества	6
15.1. Общая характеристика	6
15.2. Методы определения	17
15.3. РД 52.24.512. Объёмная концентрация метана в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара.....	19
15.4. РД 52.24.506. Массовая концентрация ацетона в водах. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом	35
15.5. РД 52.24.482. Массовая концентрация летучих хлорзамещенных углеводородов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара	48
15.6. РД 52.24.473. Массовая концентрация летучих ароматических углеводородов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара	74
16. Пестициды.....	98
16.1. Общая характеристика	98
16.2. Методы определения	106
16.3. РД 52.24.410. Массовая концентрация пропазина, атразина, симазина, прометрина в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом	111
16.4. РД 52.24.411. Массовая концентрация паратион-метила, карбофоса, диметоата, фозалона в водах. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом	128
16.5. РД 52.24.412. Массовая концентрация гексахлорбензола, альфа-, бета- и гамма-ГХЦГ, дикофола, дигидрогептахлора, 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, трифлуралина в водах. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом	147
16.6. РД 52.24.413. Массовая концентрация далапон-натрия и трихлорацетата натрия в водах. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом.....	179
16.7. РД 52.24.414. Массовая концентрация пропанила и его метаболита 3,4-дихлоранилина в водах. Методика измерений газохроматографическим методом.....	197
16.8. РД 52.24.438. Массовая концентрация МЦПА и 2,4-Д в водах. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом	214
16.9. РД 52.24.459. Массовая концентрация эптама, молината, триаллата, тиобенкарба в водах. Методика измерений газохроматографическим методом.....	237
16.10. РД 52.24.472. Массовая концентрация хлоридазона в водах. Методика измерений газохроматографическим методом	253
16.11. РД 52.24.484. Массовая концентрация фенмедифама в водах. Методика измерений газохроматографическим методом	267
16.12. РД 52.24.485. Массовая концентрация хлорпирифоса в водах. Методика измерений газохроматографическим методом	281
17. Жиры.....	297
17.1. Общая характеристика и методы определения	297

17.2. РД 52.24.504. Массовая концентрация жиров в водах. Методика выполнения измерений ИК-фотометрическим методом	298
18. Бор.....	311
18.1. Общая характеристика и методы определения	311
18.2. РД 52.24.389. Массовая концентрация бора в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с азометином-Аш.....	314
19. Сероводород и сульфиды	325
19.1. Общая характеристика	325
19.2. Методы определения.....	326
19.3. РД 52.24.450. Массовая концентрация сероводорода и сульфидов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом	329
20. Цианиды и тиоцианаты	351
20.1. Общая характеристика	351
20.2. Методы определения.....	353
20.3. РД 52.24.519. Массовая концентрация цианидов и тиоцианатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с барбитуровой (тиобарбитуровой) кислотой.....	358
20.4. РД 52.24.520. Массовая концентрация цианидов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с никотинамидом	377
21. Дополнения к главам 7, 8, 12 (часть 1).....	388
21.1. Дополнение к главе 7	388
21.1.1. РД 52.24.373. Массовая концентрация цинка в водах. Методика выполнения измерений инверсионным вольтамперометрическим методом	388
21.1.2. РД 52.24.416. Массовая концентрация молибдена в водах. Методика выполнения измерений инверсионным вольтамперометрическим методом	402
21.1.3. РД 52.24.428. Массовая концентрация общего хрома и хрома (VI) в водах. Методика выполнения измерений инверсионным вольтамперометрическим методом.....	412
21.1.4. РД 52.24.435. Массовая концентрация меди в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с 8,8'-дихинолилдисульфидом.....	423
21.1.5. РД 52.24.448. Массовая концентрация свинца в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с гексаоксациклоазохромом	435
21.1.6. РД 52.24.522. Массовая концентрация хрома общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с дифенилкарбазидом.....	445
21.2. Дополнение к главе 8	457
21.2.1. РД 52.24.367. Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом.....	457
21.2.2. РД 52.24.528. Массовая концентрация нитратов в водах. Методика измерений фотометрическим методом с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамина дигидрохлоридом после восстановления сульфатом гидразина	473
21.2.3. РД 52.24.394. Массовая концентрация аммонийного азота в водах. Методика измерений потенциометрическим методом с ионселективными электродами.....	487
21.3. Дополнение к главе 12	505

21.3.1. РД 52.24.487. Массовая концентрация фенола, алкилфенолов и монохлорфенолов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом	505
21.3.2. РД 52.24.507. Массовая концентрация ди- и полихлорфенолов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом	527
21.3.3. РД 52.24.529. Массовая концентрация полихлорфенолов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом после дериватизации ангидридом монохлоруксусной кислоты	549
22. Рекомендации. Затраты времени на выполнение работ по анализу проб природных вод в соответствии с методиками, регламентируемыми РД 52.24.... издания 2005-2010 гг.	571
Библиография.....	577
Приложение А. Примеры хроматограмм равновесного пара	585
Приложение В. Методики приготовления аттестованных растворов	589
В.1. Методика приготовления аттестованного раствора ацетона АР1-АЦ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации ацетона газохроматографическим методом	589
В.2. Методика приготовления аттестованных смесей для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации ЛХУ газохроматографическим методом	592
В.3. Методика приготовления аттестованной смеси АС-ЛАУ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации ЛАУ газохроматографическим методом	600
В.4. Методика приготовления аттестованных растворов ГХБ, альфа-ГХЦГ, бета-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, дигидрогептахлора, дикофола, 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ, трифлуралина для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации пестицидов газохроматографическим методом	605
В.5. Методика приготовления аттестованных растворов АР-ДХАН и АР-ТХАН для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации гербицидов далапон-натрия и трихлорацетата натрия газохроматографическим методом	610
В.6. Методика приготовления аттестованного раствора АР-ДХА для установления градуировочных характеристик приборов и	

контроля точности результатов измерений массовой концентрации 3,4-ДХА газохроматографическим методом.....	614
В.7. Методика приготовления аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4-Д для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д газохроматографическим методом ...	617
В.8. Методика приготовления аттестованного раствора жиров АР-Ж.....	620
В.9. Методика приготовления аттестованного раствора бора АР-В для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации бора фотометрическим методом.....	623
В.10. Методика приготовления аттестованных растворов сульфида натрия АР1-S, АР2-S для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиамином	626
В.11. Методика приготовления аттестованного раствора тиацетамида АР3-S для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиамином	637
В.12. Методика приготовления аттестованных растворов тиоцианата калия АР1-SCN и АР2-SCN для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации тиоцианатов фотометрическим методом ...	640
В.13. Методика приготовления аттестованных растворов гексацианоферрата калия АР1-CN и АР2-CN для контроля точности измерений массовой концентрации цианидов фотометрическим методом	644
В.14. Методика приготовления аттестованных растворов цинка АР1-Zn и АР2-Zn для установления градуировочных характеристик приборов и контроля погрешности измерений массовой концентрации цинка вольтамперометрическим методом .	648
В.15. Методика приготовления аттестованных растворов хрома АР1-Cr, АР2-Cr, АР3-Cr, АР4-Cr для установления градуировочных характеристик приборов и контроля погрешности измерений массовой концентрации хрома вольтамперометрическим методом	652
В.16. Методика приготовления аттестованных растворов меди АР1-Cu и АР2-Cu для установления градуировочных характеристик приборов и контроля погрешности измерений массовой концентрации меди фотометрическим методом	658

В.17. Методика приготовления аттестованного раствора свинца AP1-Pb для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой концентрации свинца фотометрическим методом.....	661
В.18. Методика приготовления аттестованных растворов хрома общего AP1-Cr, AP2-Cr, AP3-Cr для установления градуировочных характеристик приборов и контроля погрешности результатов измерений массовой концентрации хрома общего фотометрическим методом.....	664
В.19. Методика приготовления аттестованных растворов нитрата калия AP1-NO ₃ , AP2-NO ₃ и AP3-NO ₃ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитратного азота потенциометрическим методом	668
В.20. Методика приготовления аттестованных растворов нитрата калия AP1-N-NO ₃ , AP2-N-NO ₃ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитратного азота фотометрическим методом.....	674
В.21. Методика приготовления аттестованных растворов аммонийного азота AP1-NH ₄ и AP2-NH ₄ для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации аммонийного азота потенциометрическим методом	679
В.22. Методика приготовления аттестованных растворов индивидуальных фенолов AP-ФН-Х для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации фенолов газохроматографическим методом	683
В.23. Методика приготовления аттестованных растворов индивидуальных ди- и полихлорфенолов AP-ХФН-Х для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации ди- и полихлорфенолов газохроматографическим методом.....	688
В.24. Методика приготовления аттестованных растворов и смесей полихлорфенолов для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации полихлорфенолов газохроматографическим методом с дериватизацией ангидридом монохлоруксусной кислоты	692
Приложение С. Очистка растворителей.....	700

Приложение D. Альтернативная процедура получения активированной меди	702
Приложение E. Перекристаллизация дигидрофосфата калия и гидрофосфата натрия	703
Приложение F. Синтез азометина-Аш	704
Приложение G. Градуировочные зависимости для определения сероводорода и сульфидов	705
Приложение H. Определение поправочного коэффициента для учета потерь цианидов при отдувке из воды	707
Приложение K. Перевод значений pNH_4 в массовую концентрацию аммонийного азота	708
Приложение L. Примеры хроматограмм ди- и полихлорфенолов и их ацетатов.....	710