

**МУНИЦИПАЛЬНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ**  
**города Дзержинска**  
**"РЕГИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР экологического мониторинга "**

---

---

*Аккредитованная метрологическая служба  
Аккредитованный Аналитический отдел*

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

***МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ***

---

---

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

---

---

***МЕТОДИКА***

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

г. Дзержинск  
2005 г.

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

## МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

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



**УТВЕРЖДЕНА**  
Директору МП «РЦэм»  
В.А. Савраскиным  
2005 г.

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

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

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

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

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

Область использования МКХА: лаборатория контроля качества воды.

#### **1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ**

Относительная расширенная неопределённость измерений<sup>1</sup> концентрации каждого из ЛХУ (при коэффициенте охвата 2) при

<sup>1</sup> Численно равна границе относительной погрешности результата измерений при доверительной вероятности 0,95.

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

## 2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

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

### 2.1. Средства измерений

- |        |  |  |
|--------|--|--|
| 2.1.1. | Хроматограф газовый серии "Цвет-800" с детектором постоянной скорости рекомбинации           | - ТУ4215-002-04681267-02                           |
| 2.1.2. | Аппаратно-программный комплекс для автоматизации хроматографического анализа "Полихром"      | - ТУ 25-7473.0009-94<br>ТОО"ИнфоХром"<br>г. Москва |
| 2.1.3. | Устройство дозирования равновесного пара «Фаза»  | -5E2.840.141ПС                                     |
| 2.1.4. | Секундомер класса 3, цена деления секундной шкалы 0,2 с                                      | - ГОСТ 5272-78Б                                    |
| 2.1.5. | Весы лабораторные общего назначения 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200г | - ГОСТ 24104-2001                                  |
| 2.1.6. | Меры массы Г-2-210   | - ГОСТ 7328-2001                                   |
| 2.1.7. | Колбы мерные 2-50-2  | - ГОСТ 1770-74                                     |
| 2.1.8. | Пипетки 1-2-2-1, 1-2-2-5, 1-2-2-10   | - ГОСТ 29228-91                                    |
| 2.1.9. | Микрошприц МШ-10   | - ТУ 2.833.106-83                                  |

### 2.2. Вспомогательные устройства

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

Примечание:

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

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

**3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ**

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

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

**4. ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ**

Таблица 1

**Физико-химические свойства ЛХУ**

Наименование вещества	Формула	Молярная масса г/моль	T <sub>кип.</sub> , °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Растворимость в воде, г/л
Хлороформ	CHCl <sub>3</sub>	119,37	61,27	1,498	7,3
Углерод четыреххлористый	CCl <sub>4</sub>	153,81	76,8	1,632	1,16
1,2-дихлорэтан	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	98,95	83,7	1,258	8,7
Трихлорэтилен	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	131,38	86,9	1,440	1,1
Тетрахлорэтилен	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	165,82	121,2	1,62	0,1

Таблица 2

**Гигиенические нормативы ЛХУ**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений допускают лиц, удовлетворяющих следующим требованиям:

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

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

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

## 6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

6.1. При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

## 7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

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

### 7.1. Подготовка хроматографа к работе

Включение хроматографа проводят в соответствии с эксплуатационной документацией на хроматограф.

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

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

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

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

Пример хроматограммы приведен в Приложении 1 на Рис.1.

### 7.2. Подготовка воды, используемой для приготовления градуировочных растворов.

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

### 7.3. Отбраковка пенициллиновых флаконов

Отбраковка пенициллиновых флаконов проводится согласно Приложению 2.

### 7.4. Приготовление градуировочных смесей

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

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

Приготовление аттестованных смесей ЛХУ описано в *Приложении 3*.

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

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

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

где:  $V_i$  - объём введенного во флакон аттестованного раствора, (мкл)  
 $C$  - концентрация компонента в аттестованном растворе (мг/л).

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

Таблица 3

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

### 7.5. Установление градуировочных характеристик

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

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

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

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

7.5.2. Градуировочная характеристика для каждого компонента нелинейна и удовлетворяет формуле

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

где:  $K_0$  и  $K_1$  – коэффициенты градуировочной характеристики

$Y_i$  – концентрация компонента, мг/л

$X_i$  – высота пика, мВ.

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

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

### 7.6. Отбор проб воды

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

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

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

## 8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

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

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

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

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

8.6. Записывают хроматограмму.

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

## 9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

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

## 10. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ.

### *10.1. Контроль приемлемости выходных сигналов хроматографа при последовательных вводах пробы*

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

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

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

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

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

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

не должно превышать 0,2.

Проверка выполняется по всем компонентам.

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

### 10.3. Контроль точности результатов измерений

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

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

Измерения проводят два раза и находят значения высот пиков  $X_{i,1}$  и  $X_{i,2}$ . Используя действующее на текущий день значения коэффициентов градуировочной характеристики  $K_{i,0}$ ,  $K_{i,1}$ , рассчитывают измеренное значение концентраций  $Y_{i,1,изм.}$  и  $Y_{i,2,изм.}$  ( $Y_{i,k,изм.}$ ,  $k = 1,2$ ).

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

$$\frac{\Delta Y}{Y} = \frac{|Y_{i,amm.} - Y_{i,k,изм.}|}{Y_{i,amm.}} \quad (6)$$

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

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

### **11. Оформление результатов**

Результаты оформляют в рабочей документации исполнителя МКХА.

**ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ**

1. **УТВЕРЖДЕНА И ВВЕДЕНА В ДЕЙСТВИЕ** - 20 мая 2005 года  
 2. **РАЗРАБОТЧИКИ:** [Бранцева Т.А.] Витенберг А.Г., Доронина А.М.  
 Калмановский В.И., Косткина М.И., Лютова Т.М.  
 3. **ЗАРЕГИСТРИРОВАНА:** В реестре МКХА РЦэм за № 06-05

**ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

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

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

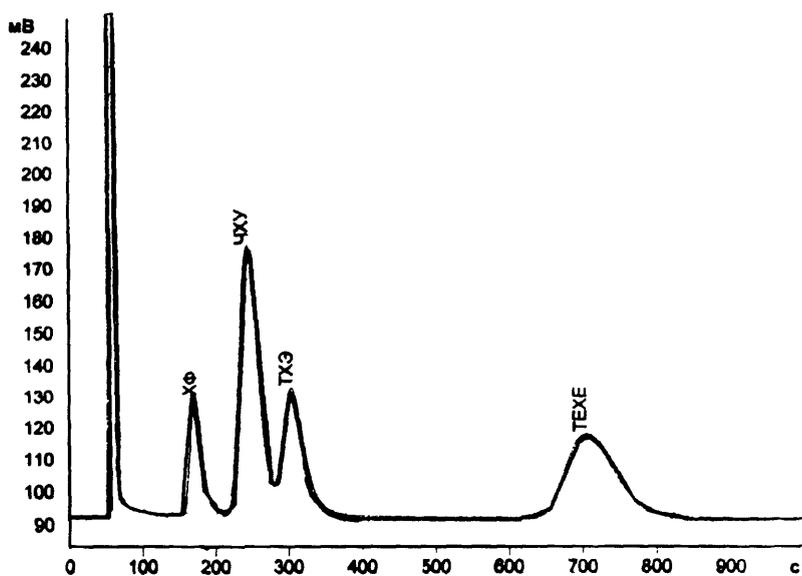


Рис. 1.

Пример хроматограммы градуировочного раствора

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

## ИНСТРУКЦИЯ ПО ОТБОРУ ФЛАКОНОВ.

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

### 1.Применяемые средства измерений

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

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

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

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

5.Рассчитывают вместимость флакона  $V_\phi$  см<sup>3</sup> по формуле

$$V_\phi = \frac{m_2 - m_1}{\rho}$$

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

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

Проверяют условия:

$$\frac{V_{\phi_{\max}} - V_{\phi_{\min}}}{V_{\phi_{\max}}} < 0,01$$

$$\frac{V_{\phi_{\max}} - V_{\phi_{\min}}}{V_{\phi_{\max}}} < 0,01$$

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

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

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

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

### 1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ.

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

Аттестация растворов проводится в соответствии с МИ 1992-98.

*Таблица 1*

#### Метрологические характеристики аттестованных растворов

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

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

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

### 2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ.

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

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

### 3. ПРОЦЕДУРА ПРИГОТОВЛЕНИЯ И РАСЧЁТА

#### 3.1. Общие указания

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

Сведения об используемых веществах приведены в Табл.2.

Таблица 2

Свойства определяемых ЛХУ

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

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

Аттестованные растворы готовятся из исходных растворов разбавлением их в этиленгликоле.

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

### 3.2. Приготовление аттестованного раствора №1.

#### Исходный раствор №1

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

Рассчитывают массовую долю каждого компонента в растворе по формуле

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

где:  $m_i$  – масса мерной колбы после добавки компонента;

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

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

Таблица 3

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

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

Определяют коэффициент массового разбавления

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

Рассчитывают концентрацию компонентов в аттестованном растворе №1

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

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

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

### 3.3. Приготовление аттестованного раствора №2.

#### Исходный раствор №2

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

Рассчитывают массовую ДХЭ в растворе по формуле

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

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

Таблица 4

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

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

Определяют коэффициент массового разбавления

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

Рассчитываем концентрацию компонентов в аттестованном растворе №2

$$x = 10^6 * C_j''' * K * \rho, \text{ мг/л} \quad (6)$$

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

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

#### **4.ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ.**

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

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

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

#### **5. ТРЕБОВАНИЯ К МАРКИРОВКЕ И ХРАНЕНИЮ АТТЕСТОВАННЫХ РАСТВОРОВ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ**

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

5.2.Срок хранения - 6 месяцев.

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

#### **6.ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЯ.**

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

**МП "Региональный Центр экологического мониторинга"**  
**АККРЕДИТОВАННАЯ**  
**МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА**



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

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

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

E-mail: [rcem@sinn.ru](mailto:rcem@sinn.ru)

**СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
**ОБ АТТЕСТАЦИИ**

№ 06-2005

от 22.05.2005 г.

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

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

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

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

Метрологические характеристики приведены на оборотной стороне свидетельства.

Директор МП "РЦэм"  
Главный метролог, профессор

В.А. Савраскин  
В.И. Каймановский



