



ВНИИМС

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46

E-mail: analyt-vm@vniims.ru

Тел. (095) 437 9419

Факс: (095) 437 5666

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 18-05**

**ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ**

**Методика выполнения измерений массовой концентрации хлористого метила, винилхлорида, винилиденхлорида, метиленхлорида, хлороформа, четырёххлористого углерода, 1,2-дихлорэтана, бензола, трихлорэтилена, 1.1.2-трихлорэтана толуола, орто-кислота, суммарного содержания мета- и пара- ксилолов в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях газохроматографическим методом**

Методика выполнения измерений массовой концентрации хлористого метила, винилхлорида, винилиденхлорида, метиленхлорида, хлороформа, четырёххлористого углерода, 1,2-дихлорэтана, бензола, трихлорэтилена, 1.1.2-трихлорэтана толуола, орто-кислота, суммарного содержания мета- и пара- ксилолов в твёрдых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях газохроматографическим методом, разработанная НТФ "Хромос" и ОАО "Каустик", аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 и ГОСТ Р ИСО 5725-2002 (Части 1-6).

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований МВИ.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обороте настоящего свидетельства.

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и показателя правильности.

Дата выдачи

28 марта 2005 года

Заместитель директора



В. Н. Яншин

## РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Наименование компонента	Диапазон измерений содержания компонента, мг/кг, (мг/дм <sup>3</sup> )	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta, \%$ , при $P=0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \%$	Предел повторяемости, $r, \%$ , $P=0,95, n=2$
Винилиденхлорид	От 0,05 до 2,5 вкл.	24	6	12	17
	Св. 2,5 до 100 вкл.	20	5	9	14
Бензол	От 0,05 до 3,0 вкл.	20	7	9	19
	Св. 3,0 до 100 вкл.	15	5	7	14
Винилхлорид	От 0,05 до 20 вкл.	24	6	12	17
	Св. 20 до 100 вкл.	20	5,5	9	15
1,2-дихлорэтан	От 0,05 до 2,5 вкл.	21	7	9,5	19
	Св. 2,5 до 100 вкл.	15	6	7	17
о-Ксилол	От 0,05 до 5 вкл.	20	6,5	9	18
	Св. 5,0 до 100 вкл.	15	5	7	14
м-,п-Ксилолы	От 0,05 до 5 вкл.	20	6,5	9	18
	Св. 5,0 до 100 вкл.	15	5	7	14
Метил хлористый	От 0,05 до 2,5 вкл.	25	8	12	22
	Св. 2,5 до 100 вкл.	20	7	9	19
Метиленхлорид	От 0,05 до 6 вкл.	20	7	9	19
	Св. 6,0 до 100 вкл.	15	6	7	17
Толуол	От 0,05 до 2,0 вкл.	20	9	10	25
	Св. 2,0 до 100 вкл.	15	5	7	14
Трихлорэтилен	От 0,05 до 20 вкл.	20	7	9	19
	Св. 20 до 100 вкл.	15	5	7	14
1,1,2-Трихлорэтан	От 0,05 до 2,5 вкл.	20	6	9	17
	Св. 2,5 до 100 вкл.	15	5	7	14
Углерод четырёххлористый	От 0,05 до 10 вкл.	20	6	9,5	17
	Св. 10 до 100 вкл.	15	5	7	14
Хлороформ	От 0,05 до 2,5 вкл.	20	6	9,5	17
	Св. 2,5 до 100 вкл.	15	5	7	14

Начальник сектора



О. Л. Рутенберг

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**УТВЕРЖДАЮ**

**Директор ФГУ «Центр экологи-  
ческого контроля и анализа»**



*Г.М. Цветков*

*августа* 2002 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ**

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ**

**МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛА,  
ВИНИЛХЛОРИДА, ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА, МЕТИЛЕНХЛОРИДА,  
ХЛОРОФОРМА, ЧЕТЫРЁХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА,  
1,2-ДИХЛОРЕТАНА, БЕНЗОЛА, ТРИХЛОРЕТИЛЕНА,  
1.1.2-ТРИХЛОРЕТАНА, ТОЛУОЛА, ОРТО-КСИЛОЛА,  
СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ МЕТА- И ПАРА- КСИЛОЛОВ  
В ТВЁРДЫХ И ЖИДКИХ ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА  
И ПОТРЕБЛЕНИЯ, ОСАДКАХ, ШЛАМАХ, АКТИВНОМ ИЛЕ,  
ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ  
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.26-02**

(ФР.1.31.2005.01755)

**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**



**МОСКВА 2002г.**

(издание 2005 г.)

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

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

Протокол заседания НТС ФГУ «ФЦАО» от 15 августа 2005г.

Директор



Г.М.Цветков

Методика выполнения измерений аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»), Свидетельство об аттестации № 18-05 от 28 марта 2005 года, регистрационный код МВИ по Федеральному реестру ФР.1.31.2005.01755.

Разработчик:

НТФ «Хромос»

Адрес: 115088, г. Москва, ул. Угрешская, 2.

Телефон/факс: (499) 126 -42- 52.

моб. 8-925-411-22-73, 8-902-363-92-72, 8-906-086-21-49.

E –mail: d1264252@yandex.ru

Учётный экземпляр №

Принадлежит



## 1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для выполнения измерений содержания хлористого метила (ХМ), винилхлорида (ВХ), винилиденхлорида (ВДХ), метилхлорида (МХ), хлороформа (ХЛФ), четыреххлористого углерода (ЧХУ), 1,2-дихлорэтана (ДХЭ), бензола (БЗ), трихлорэтилена (ТХЭен), 1,1,2-трихлорэтана (ТХЭан), толуола (ТЛ), орто-ксилола (о-КС), суммарного содержания мета- и пара-ксилолов (м,п-КС) в твердых и жидких отходах производства и потребления, осадках, шламах, активном иле очистных сооружений, донных отложениях природных и искусственно созданных водоемов газохроматографическим методом.

Диапазон измерений по каждому компоненту (0,05 – 100) мг/кг сухого вещества или (0,05 – 100) мг/дм<sup>3</sup> влажного осадка, шлама очистных сооружений.

## 2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с методикой анализа значение погрешности (и её составляющих) результатов анализа не превышает значений, приведенных в таблице 1, для соответствующих диапазонов измерений.

Таблица 1

Компонент	Диапазон измерений содержания компонента, мг/кг, (мг/дм <sup>3</sup> )	Показатель точности (границы относительной погрешности) ±δ, %, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ <sub>r</sub> , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ <sub>R</sub> , %	Предел повторяемости, г, %, P=0,95, n=2
Винилиденхлорид	От 0,05 до 2,5 вкл.	24	6	12	17
	Св. 2,5 до 100 вкл.	20	5	9	14
Бензол	От 0,05 до 3,0 вкл.	20	7	9	19
	Св. 3,0 до 100 вкл.	15	5	7	14
Винилхлорид	От 0,05 до 20 вкл.	24	6	12	17
	Св. 20 до 100 вкл.	20	5,5	9	15
1,2-дихлорэтан	От 0,05 до 2,5 вкл.	21	7	9,5	19
	Св. 2,5 до 100 вкл.	15	6	7	17
о-Ксилол	От 0,05 до 5 вкл.	20	6,5	9	18
	Св. 5,0 до 100 вкл.	15	5	7	14

Таблица 1 ( продолжение)

Компонент	Диапазон измерений содержания компонента, мг/кг, (мг/дм <sup>3</sup> )	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$ , %, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Предел погрешности, г, %, P=0,95, n=2
м-,п- Ксилолы	От 0,05 до 5 вкл.	20	6,5	9	18
	Св. 5,0 до 100 вкл.	15	5	7	14
Метилхлористый	От 0,05 до 2,5 вкл.	25	8	12	22
	Св. 2,5 до 100 вкл.	20	7	9	19
Метиленхлорид	От 0,05 до 6 вкл.	20	7	9	19
	Св. 6,0 до 100 вкл.	15	6	7	17
Толуол	От 0,05 до 2,0 вкл.	20	9	10	25
	Св. 2,0 до 100 вкл.	15	5	7	14
Трихлорэтилен	От 0,05 до 20 вкл.	20	7	9	19
	Св. 20 до 100 вкл.	15	5	7	14
Трихлорэтан	От 0,05 до 2,5 вкл.	20	6	9	17
	Св. 2,5 до 100 вкл.	15	5	7	14
Углерод четыреххлористый	От 0,05 до 10 вкл.	20	6	9,5	17
	Св. 10 до 100 вкл.	15	5	7	14
Хлороформ	От 0,05 до 2,5 вкл.	20	6	9,5	17
	Св. 2,5 до 100 вкл.	15	5	7	14

### 3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

#### 3.1 Средства измерений

3.1.1 Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и детектором электронного захвата по ГОСТ 26703-93 с хроматографической колонкой длиной 3 м, вн. диаметром 3 мм;

3.1.2 Линейка измерительная металлическая (0 – 250) мм, цена деления 1мм по ГОСТ 427-75;

- 3.1.3 Секундомер "Агат" (0 – 60) сек, погрешность 0,3 сек. за 60 сек по ТУ 25-1819.0021-90;
- 3.1.4 Весы лабораторные общего назначения модели ВЛР 200 с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-2001;
- 3.1.5 Набор гирь Г-2-210 по ГОСТ 7328-2001;
- 3.1.6 Шприц медицинский вместимостью 1 см<sup>3</sup>, 2 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup> по ТУ 64-1-378-83;
- 3.1.7 Микрошприц МШ - 10 вместимостью (0 – 10) мм<sup>3</sup> по ТУ 2.833.106;
- 3.1.8 Микрошприц ГАЗОХРОМ вместимостью (0 – 1) мм<sup>3</sup> по ТУ 25-05-2152-71;
- 3.1.9 Колбы мерные 1-100-2, 1-250-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770-74;
- 3.1.10 Пипетки 1-2-2-5 по ГОСТ 29227-91;
- 3.1.11 Пипетки 2-2-1, 2-2-5 по ГОСТ 29169-91;
- 3.1.12 ГСО 3306-85 состава метиленхлорида с содержанием основного вещества 99,90 %;
- 3.1.13 ГСО 6410-92, ГСО 7288-96 состава хлороформа с содержанием основного вещества 99,88 %;
- 3.1.14 ГСО 7213-95, ГСО 3305-85 состава четыреххлористого углерода с содержанием основного вещества 99,80 %;
- 3.1.15 ГСО 6411-92 состава 1,2-Дихлорэтана с содержанием основного вещества 99,90 %;
- 3.1.16 ГСО 2910-84 состава толуола с содержанием основного вещества 99,98 %;
- 3.1.17 ГСО 7141-95, ГСО 2914-84 состава бензола с содержанием основного вещества 99,97 %;
- 3.1.18 ГСО 2913-84 состава орто-Ксилола с содержанием основного вещества 99,90 %;
- 3.1.19 ГСО 3681-87 состава мета-Ксилола с содержанием основного вещества 99,70 %;
- 3.1.20 ГСО 2911-84 состава пара-Ксилола с содержанием основного вещества 99,85 %;
- 3.1.21 Термометр жидкостной стеклянный лабораторный ТЛ – 4. Диапазон от 273 К до 423 К (0 - 150) °С, цена деления 1 °С по ГОСТ 28498-90 ;

## **3.2 Вспомогательное оборудование**

- 3.2.1 Колонки хроматографические стальные или стеклянные, длина 3 м, вн. диаметр 3 мм;
- 3.2.2 Струбины произвольной конструкции для зажима пробок в пенициллиновых флаконах;
- 3.2.3 Вакуумный насос ВН – 5, ВН – 3. Предел разрежения 10 мм рт.ст. по ТУ 26-06-459-69;
- 3.2.4 Стеклянные флаконы произвольной конструкции вместимостью (10 ± 0,2) см<sup>3</sup> с пробками, не адсорбирующими хлорорганические соединения;

3.2.5 Шкаф сушильный типа ШСС, СНОЛ. Температура нагрева до 473 К (200 °С);

### 3.3 Реактивы и материалы

3.3.1 Трихлорэтилен производства АООТ "Каустик", содержание основного вещества 99,0 % по ГОСТ 9976-94;

3.3.2 1,1,2-Трихлорэтан производства АООТ "Каустик", содержание основного вещества 99,0 % по ТУ 6-01-1130-82, ТУ 2412-007-0502-4784-92;

3.3.3 Ацетон марки "х.ч" по ГОСТ 2603-79;

3.3.4 Воздух для блоков питания ДИП по ГОСТ 17433-80;

3.3.5 Водород очищенный для питания ДИП, чистота не менее 98 %, ГОСТ 3022-80 (или система ГВЧ, САМ, "Водень");

3.3.6 Гелий (или азот) марки А, газ-носитель, содержание основного вещества не менее 99 % по ТУ 51-490-80;

3.3.7 Гексан марки "х.ч" по ТУ 2631-003-05807999-98;

3.3.8 Неподвижная жидкая фаза ФС – 16 по ГОСТ 2603-79;

3.3.9 Хроматон N-AW-DMCS, твердый носитель, фр. (0.16 - 0.2) мм, производства "ЛАХЕМА" Чехия;

3.3.10 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

**ПРИМЕЧАНИЕ** - Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов, метрологические и технические характеристики которых не хуже указанных выше и обеспечивают нормируемую точность измерений.

## 4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерений - хроматографический. Сущность метода заключается в термодесорбции примесных компонентов из анализируемого образца осадка в замкнутом объеме, последующем газохроматографическом разделении компонентов паровой фазы на колонке<sup>1</sup>, содержащей в качестве НФЖ силиконовое масло ФС - 16, детектировании хроматографических пиков пламенно-ионизационным детектором (ДИП), с расчетом концентрации каждого из компонентов методом абсолютной градуировки.

---

<sup>1</sup> Допускается, в зависимости от конкретного состава объектов анализа, для разделения всех компонентов (п.1) использовать два хроматографа, один из которых обеспечивает разделение "лёгких"(до 1,2-ДХЭ,включительно), в варианте реализации газовой схемы с обратной продувкой, эксплуатацию заполненных тем же сорбентом (ФС-16 на хроматоне) колонок (форколонки и разделительной колонки) при низких (30-35 °С) и сброс "тяжелых" компонентов через линию обратной продувки, а второй - эффективное разделение "тяжелых" компонентов проб при более высоких температурах (100-110 °С) на колонке, заполненной тем же сорбентом.

## 5 ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 При выполнении измерений массовой концентрации хлорорганических и ароматических ингредиентов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 При выполнении измерений необходимо соблюдение требований ГОСТ 12.1.004-91 по предотвращению образования источников возгорания.

Помещения лаборатории должны иметь системы пожарной безопасности и быть оснащены средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.3 При выполнении измерений соблюдают требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

5.4 При выполнении измерений соблюдают правила работы согласно «Инструкции по безопасной эксплуатации, транспортировке и хранению баллонов со сжатыми, сжиженными и растворенными газами» и требования безопасности, изложенные в техническом описании хроматографа.

5.5 Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.009-90.

## 6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

6.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалистов, имеющих высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод в процессе тренировки.

6.2 Монтаж и техническое обслуживание хроматографа осуществляют специалисты, имеющие квалификацию не ниже слесаря КИП по обслуживанию хроматографического оборудования, либо лица, осуществляющие эксплуатацию хроматографа по данной методике.

## 7 УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Условия, при которых обеспечивается установленная (раздел 2) точность измерений, следующие:

Атмосферное давление, кПа	(84 – 106);
(мм рт.ст.)	(730 – 780);
Температура воздуха, °С	(10 – 35);
К	(283 – 308);
Относительная влажность воздуха не более	80% ;
Напряжение питания электросети, В	(220 <sup>+22</sup> <sub>-33</sub> ).

Эффективность хроматографической системы должна обеспечивать значение критерия разделения пары МХ-ХЛФ не менее 0,8 (при соотношениях концентраций не менее 0,1 и не более 10).

## 8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 8.1 Подготовка колонок

#### 8.1.1 Приготовление сорбента

В данной МВИ в качестве сорбента используют неподвижную фазу ФС-16 (трифторпропилсиликоновое масло), нанесённое на хроматон N-AW-ДМСС (0,16 – 0,2 мм) в количестве  $(15 \pm 3) \%$  от массы носителя.

Взвешивают  $(100 \pm 5) \text{ см}^3$  носителя и помещают его в фарфоровую чашку.

Навеску ФС-16 (~ 15% от массы хроматона,) количественно растворяют при комнатной температуре в  $300 \pm 10 \text{ см}^3$  хлорформа и заливают этим раствором носитель.

Удаляют растворитель, поместив фарфоровую чашку на водяную баню.

Досушивают сорбент при комнатной температуре в течение 12 часов, а затем при  $(35 \pm 5)^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу в течение 2 часов. Готовый сорбент должен быть однородным и сыпучим.

#### 8.1.2 Заполнение и кондиционирование колонок

Две пустые колонки длиной 3 м промывают последовательно гексаном, хлороформом, ацетоном, каждого растворителя берут по  $(150 - 200) \text{ см}^3$ . Промытые колонки сушат в течение 1 часа в токе инертного газа при температуре  $(100 - 150)^\circ\text{C}$ . Заполняют колонки приготовленным сорбентом, используя при этом вакуумный насос и вибратор. Концы колонок закрывают стекловатой. Колонки устанавливают в хроматограф, и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют в течение  $(8 - 10)$  часов при температуре  $(130 \pm 5)^\circ\text{C}$  при скорости газа носителя  $(40 - 50) \text{ см}^3/\text{мин}$ .

### 8.2 Установление рабочего режима хроматографа

В соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматограф выводят на режим до получения нулевой линии, с уровнем шумов не более  $4 \cdot 10^{-13} \text{ А}$ .

Режимные параметры:

Температура:	Термостат колонок	$(85 \pm 5)^\circ\text{C}$
	Испаритель	$(200 \pm 5)^\circ\text{C}$
	Детектор	$(160 \pm 5)^\circ\text{C}$
Расход:	Газ-носитель	$(30 \pm 5) \text{ см}^3/\text{мин}$
	Водород	$(30 \pm 50) \text{ см}^3/\text{мин}$
	Воздух	$(280 \pm 30) \text{ см}^3/\text{мин}$
Скорость движения диаграммной ленты		$(240 - 720) \text{ мм/час}$

### Примечания

1 Допускается работа как с одной хроматографической колонкой, так и с двумя (дифференциальная схема подключения ДИП). Две колонки (дифференциальную схему) предпочтительнее использовать, если при работе с одной колонкой не удастся получить устойчивой нулевой линии (дрейф) на шкале максимальной чувствительности.

2 Расходы газов, соответствующие работе хроматографа в режиме максимальной чувствительности для каждого конкретного экземпляра прибора, подбирают варьированием их величин в диапазонах режимных параметров.

### 8.3 Градуировка хроматографа

Для градуировки используют многокомпонентные градуировочные смеси, содержащие МХ, ХЛФ, ЧХУ, ДХЭ, ТХЭен, ТХЭан, ТЛ, КС, БЗ, от 0,02 мг/дм<sup>3</sup> до 100 мг/дм<sup>3</sup> каждого компонента. Градуировку выполняют, последовательно анализируя пробы, отобранные из паровой фазы над водными растворами с различным содержанием анализируемых компонентов. По результатам измерений рассчитывают коэффициенты пропорциональности (градуировочные коэффициенты).

#### 8.3.1 Приготовление градуировочных смесей

##### 8.3.1.1 Приготовление раствора органических соединений

Раствор готовят из ГСО или чистых компонентов, аттестованных в установленном порядке, следующим образом.

В мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup> вносят навеску ксилола (любого из ксилолов) массой  $(2,0 \pm 0,3)$  г. Массу КС ( $m_{КС}$ ) определяют по разности масс пустой колбы и колбы с навеской. Результаты взвешивания записывают до четвёртого знака после запятой. В эту же колбу вносят последовательно такие же навески ТЛ, ТХЭана, ТХЭана, ДХЭ, ЧХУ, ХЛФ, БЗ, повторяя предыдущие операции и определяя соответствующие навески  $m_i$ . Доводят полученный раствор до метки метиленхлоридом, определяют навеску  $m_{мх}$  и тщательно перемешивают полученный раствор. Рассчитывают содержание каждого компонента в полученном растворе,  $X_i$ , мг/мм<sup>3</sup>

$$X_i = 0,04 \cdot m_i, \quad (1)$$

где  $m_i$  – масса  $i$ -го компонента, мг.

Приготовленный раствор хранят в герметичной таре при температуре не выше 10°C. Срок хранения не более 1 месяца.

##### 8.3.1.2 Приготовление рабочих градуировочных смесей

8.3.1.2.1 Для приготовления градуировочных смесей в мерные колбы вместимостью 1 дм<sup>3</sup> наполовину заполненные дистиллированной водой последовательно вводят микрошприцем 0,2; 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 5,0, 10,0, 25,0,

35,0, 70,0 мм<sup>3</sup> раствора органических соединений, приготовленного по п.8.4.1., тщательно перемешивают и доводят до метки дистиллированной водой.

Рассчитывают для каждой j-ой смеси (№№1-10) содержание каждого i-го компонента, C<sub>ij</sub>, (мг/дм<sup>3</sup>) по формуле

$$C_{ij} = X_i \cdot V_j, \quad (2),$$

где: X<sub>i</sub> - содержание i-го компонента в исходной смеси органических соединений, мг/мм<sup>3</sup>;

V<sub>j</sub> – объем органической смеси, введенной при приготовлении водной j-ой градуировочной смеси, мм<sup>3</sup>;

**Примечание** - При приготовлении градуировочных используют обескислороженную воду, которую готовят следующим образом:

К 1 дм<sup>3</sup> бидистиллированной воды, прокипяченной в течение 1 часа, с одновременным барботированием через нее инертного газа (азот или гелий) со скоростью (100 – 150) см<sup>3</sup>/мин, добавляют 50 г хлорида натрия, предварительно прокаленного в течение 4 часов при температуре 400°С.

Обескислороженную воду хранят не более 10 дней в герметичной посуде с пришлифованной пробкой.

### **8.3.2 Проведение градуировки хроматографа**

8.3.2.1 Выводят хроматограф на режим.

8.3.2.2 Вносят в стеклянный флакон емкостью (10 ± 0,2) см<sup>3</sup> пипеткой (5 ± 0,1) см<sup>3</sup> водной градуировочной смеси N 1 (с минимальным содержанием органических соединений, V<sub>жсм</sub> = 0,2 мм<sup>3</sup>). Флакон закрывают пробкой, зажимают в трубку.

8.3.2.3 Устанавливают флакон с пробой в термостат (сушильный шкаф) при температуре (100 ± 3) °С на (15 ± 0,5) минут.

8.3.2.4 Извлекают флакон из термостата (сушильного шкафа) и отбирают медицинским шприцем 1 см<sup>3</sup> паровой фазы (отбор паровой фазы проводят строго из одной точки - середина флакона и 1 см над водной фазой).

8.3.2.5 Вводят отобранный образец паровой фазы в испаритель хроматографа.

8.3.2.6 Подбирая коэффициент деления усилителя, регистрируют высоты пиков компонентов (ориентировочные значения относительных времен удерживания представлены в Приложении А).

8.3.2.7 Измеряют высоты пиков каждого компонента и приводят их к шкале максимальной чувствительности.

8.3.2.8 Повторяют операции по пп. 8.3.2.2 - 8.3.2.7.

8.3.2.9 Находят среднее значение высоты пика каждого из компонентов, полученное из двух определений, h<sub>ij</sub>. Если относительное расхождение между высотами пиков любого из компонентов превышает половину значения предела повторяемости, r, %, (табл. 1), измерения повторяют. Если после повторения

операций по п.п. 8.3.2.2 - 8.3.2.7 относительные расхождения между двумя параллельными определениями превышают 0,5г проводят проверку исправности хроматографа в соответствии с техническим описанием и правильности проведения измерений в соответствии с данной МВИ. В случае установления неисправности проводятся регламентные ремонтные работы, после чего повторяют операции по п.п. 8.3.2.2 - 8.3.2.7.

8.3.2.10 Повторяют операции по п.8.3.2.2 - 8.3.2.9, используя все градуировочные смеси.

### 8.3.3 Расчет градуировочных коэффициентов

Значения градуировочных коэффициентов,  $K_i$ , мг/дм<sup>3</sup> мм, для каждого  $i$ -го компонента рассчитывают методом наименьших квадратов по формуле

$$K_i = \frac{\sum_{j=1}^n C_{ij} \cdot h_{ij}}{\sum_{j=1}^n h_{ij}^2}, \quad (3)$$

где  $C_{ij}$  – содержание  $i$ -го компонента в  $j$ -ой смеси (п.8.3.1.2.6), мг/дм<sup>3</sup>;

$h_{ij}$  -среднее значение высоты пика  $i$ -го компонента, полученное при хроматографировании  $j$ -ой смеси, мм;

$n$  - число градуировочных смесей.

Принимают градуировочный коэффициент хлористого метила равным 0,1 градуировочного коэффициента метиленхлорида, градуировочный коэффициент винилхлорида - равным 0,03 градуировочного коэффициента метиленхлорида, а градуировочный коэффициент винилиденхлорида - равным 0,13 градуировочного коэффициента метиленхлорида.

$$K_{ХМ} = 0,1 \cdot K_{МХ};$$

$$K_{ВХ} = 0,03 \cdot K_{МХ};$$

$$K_{ВДХ} = 0,13 \cdot K_{МХ}.$$

### 8.3.4 Контроль градуировочных коэффициентов

Контроль градуировочных коэффициентов осуществляют не реже одного раза в неделю, а также после замены колонок и ремонта хроматографа. При этом хроматографируют три градуировочные смеси, соответствующие нижней, средней и верхней частям диапазона измерений, и выполняют измерения в точном соответствии с данной МВИ. Если расхождения между измеренными значениями концентраций каждого из компонентов и концентрациями  $C_{ij}$ , рассчитанными по формуле (3), не превышают 0,5δ (таблица 1), в дальнейшем для измерений используют прежние значения градуировочных коэффициентов,  $K_i$ , в противном случае повторяют процедуру контроля. При повторном превышении проводят градуировку хроматографа (п.п.8.3.1-8.3.3) и в дальнейшем пользуются новыми значениями градуировочных коэффициентов.

## 8.4 Отбор проб

### 8.4.1 Подготовка флаконов и шприцев

Шприцы для отбора пробы стока, паровой фазы, стеклянные флаконы с резиновыми пробками должны быть перед проведением анализа проверены на отсутствие определяемых примесей при рабочих параметрах хроматографа путем ввода из них в прибор  $1 \text{ см}^3$  азота или гелия.

Флаконы, герметично закупоренные при помощи резиновых пробок и трубочин, продувают азотом или гелием с помощью двух игл от медицинских шприцев в течение (2 – 3) минут. Затем флакон помещают в термостат (сушильный шкаф), нагретый до  $100^\circ\text{C}$ , на 5 минут. Из флакона проверенным на чистоту шприцем, отбирают  $1 \text{ см}^3$  газа и вводят в хроматограф.

При отрицательных результатах проверки (при отсутствии хроматографических пиков анализируемых компонентов) шприцы и флаконы считаются готовыми к работе. При наличии примесей шприцы подвергают дополнительной отдувке инертным газом, флаконы и пробки -кипячению, сушке и т.д.

8.4.2 Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа», ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа их загрязнения», а также в соответствии с методическими рекомендациями ПНД Ф 12.1:2.2:2.3.2-03 «Отбор проб отходов промышленного производства и потребления, почв, грунтов, осадков биологических очистных сооружений, шламов промышленных сточных вод, донных отложений искусственно созданных водоемов, прудов - накопителей и гидротехнических сооружений» (ОАО «Каустик», НТФ «Хромос», 1999г.).

8.4.3 Пробы твердых отходов, осадки с иловых и шламовых площадок отбирают методом точечных проб, послыно с глубины (0 - 5) см, (5 - 20) см, (20 см – не более 1 м), массой не более 200 г каждая.

Точечные пробы отбирают на пробной площадке послыно с таким расчетом, чтобы каждая проба представляла собой часть осадка, типичного для очистных сооружений.

Пробы отбирают ножом или шпателем из прикопок или зачерпыванием пробоотборником.

Для анализа объединенную пробу составляют путем смешивания не менее чем из пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг.

8.4.4 Пробы жидких осадков отбирают из трубопроводов или других технологических сооружений с учетом конструкции:

- осадок после отстойников, илоуплотнителей, метантенков отбирают из трубопровода при перекачивании осадка в приемник, не ранее чем через 10 минут работы перекачивающего насоса;

- иловую жидкость отбирают зачерпыванием из распределителя.

(3 – 4) точечные пробы осадков объёмом не менее 500 см<sup>3</sup> каждая отбирают с интервалом 10 минут. Сливают в ведро, тщательно перемешивают. Для анализа отбирают объединенную пробу в отдельные стеклянные сосуды вместимостью (0,5 – 2) дм<sup>3</sup>.

8.4.5 Пробы не консервируют. Определение проводят не позднее, чем через 2 часа после отбора.

8.4.6 Все пробы отбирают в стеклянный, проверенный на чистоту флакон доверху, закрывают пробкой и доставляют к месту анализа.

## **9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ**

9.1 Выводят хроматограф на режим в соответствии с п.8.2.

9.2 Проводят операции по п.п.8.3.2.2 - 8.3.2.8, используя вместо водных градуировочных смесей образцы тщательно перемешанных анализируемых образцов отходов, осадков, шламов, иловой жидкости, донных отложений.

9.3 При анализе отходов, осадков, шламов с иловых площадок и шламо-накопителей очистных сооружений, донных отложений, имеющих влажность менее 90 % и получении результатов на кг сухого вещества проводят увлажнение пробы не менее, чем до 90 % , и измерения проводят следующим образом:

- исследуемую пробу тщательно (в течение 5 - 7 минут) перемешивают;
- делят пробу для определения массовой доли влаги по п.9.4;
- берут навеску 100 г для определения массовой доли влаги;
- берут навеску 5 г для определения массовой концентрации хлорорганических и ароматических соединений;
- проводят измерения по п.9.2.

Идентификацию компонентов проводят, используя относительные времена удерживания (приложение А), либо измеренные и рассчитанные для данного прибора и колонки).

Типовая хроматограмма приведена в приложении Б.

Допускается идентифицировать компоненты по абсолютным временам удерживания, хроматографируя непосредственно перед измерением, либо после измерения одну из градуировочных смесей (с содержанием компонентов в смеси близким к содержанию компонентов в пробе), а также по временам удерживания, полученным при хроматографировании индивидуальных соединений (при этом амплитуды сигналов полученных при хроматографировании индивидуальных соединений должны отличаться от амплитуд сигналов компонентов пробы не более, чем 5 раз).

### **9.4 Определение влажности осадков, шламов, донных отложений**

Массовую долю влаги осадка, шлама, следует определять как отношение массы воды, удаленной из осадка высушиванием до постоянной массы, к массе влажного осадка, шлама. Пробу осадка, шлама, отобранную по п.8.4, помещают в заранее высушенный, взвешенный и пронумерованный бюкс и плотно закрывают крышкой. Пробу иловой жидкости массой не менее 100 г (п.9.3)

помещают в предварительно высушенную и взвешенную выпарительную чашку (результат взвешивания записывают до второго десятичного знака). Жидкость выпаривают на водяной бане.

Бюкс открывают и вместе с крышкой помещают в нагретый сушильный шкаф. Осадок, шлам, выпаренную иловую жидкость сушат до постоянной массы при температуре  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. Охлаждают до температуры помещения, взвешивают. Сушку производят до получения разности масс осадка в бюксе (выпарительной чашке) при двух последующих взвешиваниях не более 0,02 г.

Если при повторном взвешивании осадка, содержащего органические вещества, наблюдается увеличение массы, то за результат принимают наименьшую массу.

Массовую долю влаги  $W$ , в осадке, шламе, иловой жидкости, донных отложениях вычисляют по формуле

$$W = (m_1 - m_2)/m_1, \quad (4)$$

где  $m_1$  - масса влажного осадка, шлама, г, как разность постоянных весов тары с влажным осадком и пустого стаканчика (фарфоровой чашки);

$m_2$  - масса высушенного при  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$  осадка, г, как разность постоянных весов тары с высушенным осадком и пустого стаканчика (фарфоровой чашки).

## 10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Рассчитывают содержание каждого компонента,  $C_i$ , мг/дм<sup>3</sup>, в образце исследуемых осадков по формуле

$$C_i = K_i \cdot h_i, \quad (5)$$

10.2 Содержание каждого компонента,  $C_i$ , мг/кг сухого вещества, вычисляют по формуле

$$C_i = \frac{K_i \cdot h_i \cdot V}{m_i \cdot (1 - W)}, \quad (6)$$

где  $m_i \cdot (1 - W)$  - масса сухого вещества взятого для анализа с учетом влажности по п.9.4, г;

$V$  - объём пробы (увлажнённой пробы) над которым анализируют паровую фазу, см<sup>3</sup>.

10.3 За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (9)

$$\frac{2 \cdot |C_{i1} - C_{i2}| \cdot 100}{(C_{i1} + C_{i2})} \leq r_i, \quad (7)$$

где  $C_1, C_2$  - результаты параллельных определений содержания  $i$ -го компонента, мг/кг (мг/дм<sup>3</sup>);

$r$  - значение предела повторяемости (таблица 1), %.

10.4 Если условие (7) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с данной методикой. За результат измерений принимают

среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие (8)

$$\frac{4 \cdot |C_{i_{\max}} - C_{i_{\min}}| \cdot 100}{(C_{i_1} + C_{i_2} + C_{i_3} + C_{i_4})} \leq CR_{i,0,95}(n), \quad (8)$$

где  $C_{\max}$ ,  $C_{\min}$  – максимальное и минимальное значения содержания  $i$ -го компонента из полученных четырех результатов параллельных определений, мг/кг (мг/дм<sup>3</sup>);

$CR_{0,95}(n)$  – значение критического диапазона для уровня вероятности  $P=0,95$  и  $n$  – результатов определений.

$$CR_{i,0,95} = f(n) \cdot \sigma_{r_i}$$

Для  $n=4$

$$CR_{i,0,95} = 3,6 \cdot \sigma_{r_i}, \quad (9)$$

Если условие (8) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

10.5 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$CR_{i,0,95} = 3,6 \cdot \sigma_{r_i}, \quad \text{при } P=0,95,$$

где  $\bar{C}_i$  – среднее арифметическое значение результатов  $n$  определений  $i$ -го компонента, признанных приемлемыми (п.п.10.3-10.4), мг/кг (мг/дм<sup>3</sup>).

$\delta_i$  – границы относительной погрешности измерений  $i$ -го компонента, % (таблица 1).

В случае, если полученный результат анализа ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись в журнале:

«массовая доля компонента \_\_\_\_\_ менее \_\_\_\_\_ мг/кг (более \_\_\_\_\_ мг/кг);»;

«массовая концентрация компонента \_\_\_\_\_ менее \_\_\_\_\_ мг/дм<sup>3</sup> (более \_\_\_\_\_ мг/дм<sup>3</sup>)».

## **11 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ**

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по п.6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6 и показателя правильности по п.6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышение предела действия или регулярное превышение предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**  
**(справочное)****ОРИЕНТИРОВОЧНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ  
ВРЕМЕН УДЕРЖИВАНИЯ**

Наименование компонента, определяемого компонента по МВИ	Относительное время удерживания
Метил хлористый	0,325
Винилхлорид	0,377
Винилиденхлорид	0,420
Метиленхлорид	0,646
Хлороформ	0,893
Бензол	0,913
Углерод четыреххлористый	1,0
1,2-дихлорэтан	1,209
Трихлорэтилен	1,252
Трихлорэтан	2,159
Толуол	2,325
Ксилол	4,116
о-ксилол	5,000

Примечание – Значения времен удерживания устанавливают и проверяют для каждого конкретного прибора, каждой хроматографической колонки.

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б**  
(справочное)

**ТИПОВЫЕ ХРОМАТОГРАММЫ ПАРОВОЙ ФАЗЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ  
ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

Колонка металлическая длиной 3 м, заполнена 15% ФС-16 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм).

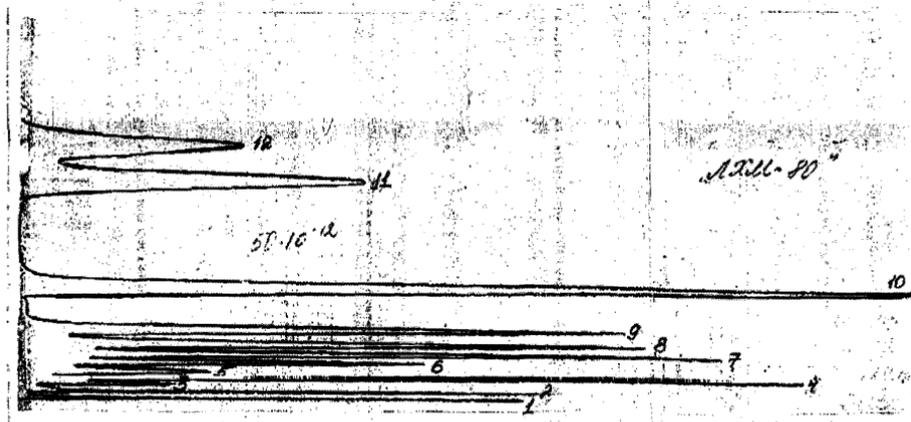


Рис 1.

1 – ВХ; 2 – ВДХ; 3 – МХ; 4 – ХЛФ; 5 – ДХЭ; 6 – ЧХУ; 7 – БЗ; 8 – ТХЭен; 9 – ТЛ;  
10- ТХЭан; 11 - м + п-КС; 12 – о-КС

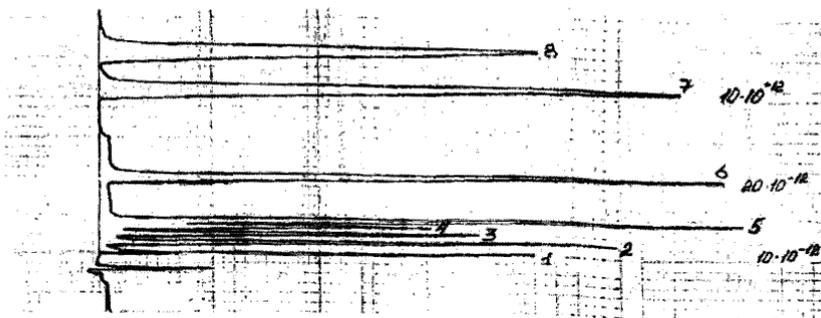


Рис 2.

1 – МХ; 2 – ХЛФ; 3 – ЧХУ; 4 – ДХЭ; 5 – ТХЭен; 6 – ТЛ; 7- м + п-КС; 8- о-КС;