

|  |
| --- |
| **ПРИЛОЖЕНИЕ 17**  **К ТИПОВЫМ ТРЕБОВАНИЯМ КОМПАНИИ «ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ НА ОБЪЕКТАХ ДОБЫЧИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ КОМПАНИИ»** |

**ХИМИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВЫХ ДОЛЕЙ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

**№ П1-01.05 ТТР-0148**

**ВЕРСИЯ 1 ИЗМ. 1**

**МОСКВА**

**2023**

СОДЕРЖАНИЕ

[1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ 3](#_Toc115870217)

[2. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ 4](#_Toc115870218)

[3. ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ 5](#_Toc115870219)

[4. ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ И РЕАКТИВАМ 6](#_Toc115870220)

[5. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ 9](#_Toc115870221)

[6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 10](#_Toc115870222)

[7. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА 11](#_Toc115870223)

[8. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ 12](#_Toc115870224)

[9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ 13](#_Toc115870225)

[10. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ 23](#_Toc115870226)

[11. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 24](#_Toc115870227)

[12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 26](#_Toc115870228)

[13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ 27](#_Toc115870229)

[14. МЕТОДЫ ЭКСТРАКЦИИ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ХИМИЧЕСКИХ   
РЕАГЕНТОВ 29](#_Toc115870230)

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ
   1. Настоящий стандарт устанавливает методику измерений (далее – МИ) массовых долей ХОС в пробах химических реагентов в диапазонах, указанных в таблице 1, газохроматографическим методом с использованием электронно-захватного детектора.

**Таблица 1**

**Диапазоны измерений массовых долей хлорорганических соединений**

|  |  |
| --- | --- |
| **Наименование ХОС** | **Диапазон измерений, млн-1 (мкг/г, ppm)** |
| 2-хлорпропан | От 5,0 до 100 включ. |
| 3-хлорпропен-1 (аллилхлорид) | От 1,0 до 100 включ. |
| *транс*-1,2-дихлорэтен | От 1,0 до 100 включ. |
| тетрахлорметан (четыреххлористый углерод) | От 0,1 до 1,5 включ. |
| дихлорметан (хлористый метилен) | От 1,0 до 100 включ. |
| трихлорэтилен | От 0,1 до 10 включ. |
| трихлорметан (хлороформ) | От 0,1 до 10 включ. |
| тетрахлорэтилен | От 0,1 до 1,5 включ. |
| 1,2-дихлорпропан | От 1,0 до 100 включ. |
| 1,2-дихлорэтан | От 1,0 до 100 включ. |
| 1,2-дихлорбутан | От 1,0 до 100 включ. |
| 1,3-дихлорпропан | От 1,0 до 100 включ. |
| 1,3-дихлорпропен-1 | От 1,0 до 100 включ. |
| 1,1,1,2-тетрахлорэтан | От 0,1 до 5,0 включ. |
| 1,2,3-трихлорпропан | От 1,0 до 100 включ. |
| 1,1,2,2-тетрахлорэтан | От 0,1 до 10 включ. |
| бензилхлорид | От 1,0 до 100 включ. |

Настоящая методика применима для следующих типов химических реагентов, применяемых на стадиях строительства и ремонта скважин, при операциях увеличения нефтеотдачи и заводнения, в процессах добычи, транспорта и подготовки нефти:

* жидкие нефтерастворимые;
* жидкие водорастворимые;
* реагенты твердой товарной формы (водорастворимые);
* кислотные.

Настоящая методика неприменима для химических реагентов на основе соляной кислоты и других агрессивных минеральных кислот.

Настоящая методика внесена в единый реестр методик измерений № ФР.1.31.2022.42708 (свидетельство 251.0010/RA.RU.311866/2022 от 14.02.2022).

1. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящем Приложении применены следующие термины с соответствующими определениями:

* 1. **газожидкостная хроматография (ГЖХ):** Разделение газовой смеси вследствие различного распределения компонентов пробы между неподвижной и подвижной фазой. Неподвижной фазой служит жидкость, нанесённая на инертный носитель, подвижной — газ.
  2. **градуировочные смеси (растворы):** Смеси (растворы), использующиеся для градуировки средств измерений.
  3. **градуировка хроматографа:** Процесс определения аналитической зависимости между массовой долей определяемого вещества и площадью хроматографического пика. Процесс градуировки является специфичным по отношению к решаемой задаче.
  4. **экстракция:** Извлечение одного или нескольких компонентов из раствора или твёрдого пористого тела с помощью избирательного растворителя (экстрагента).
  5. **электроно-захватный детектор (ЭЗД):** Селективный детектор, обладающий высоким сродством к электрону, используется для определения галоген-, кислород- и азотсодержащих веществ, в т.ч. хлорсодержащих соединений.

1. ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ

Выполнение измерений по настоящей методике обеспечивает получение результатов измерений массовых долей хлорорганических соединений в диапазонах измерений и с характеристиками точности измерений при доверительной вероятности *Р* = 0,95, приведёнными в Таблице 2.

**Таблица 2**

**Диапазоны измерений, значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности результатов измерений**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **НАИМЕНОВАНИЕ ХОС** | **ДИАПАЗОН ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ, МЛН-1 (МКГ/Г, PPM)** | **ПОКАЗАТЕЛЬ ПОВТОРЯЕМОСТИ (ОТНОСИТЕЛЬНОЕ СРЕДНЕКВАДРАТИ-ЧЕСКОЕ ОТКЛОНЕНИЕ ПОВТОРЯЕМОСТИ),**  ΣR,0, % | **ПОКАЗАТЕЛЬ ВНУТРИЛАБОРА-ТОРНОЙ ПРЕЦИЗИ-ОННОСТИ (ОТНОСИТЕЛЬНОЕ СРЕДНЕКВАДРАТИ-ЧЕСКОЕ ОТКЛОНЕ-НИЕ ВНУТРИ-ЛАБОРАТОРНОЙ ПРЕЦИЗИОННОСТИ),** ΣRЛ,0, % | **ПОКАЗАТЕЛЬ ПРАВИЛЬНОСТИ (ГРАНИЦЫ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ ПОГРЕШНОСТИ ПРИ ДОВЕРИТЕЛЬНОЙ ВЕРОЯТНОСТИ**  **Р = 0,95),**  ±δС,Л, % | **ПОКАЗАТЕЛЬ ТОЧНОСТИ (ГРАНИЦЫ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ ПРИ ДОВЕРИТЕЛЬНОЙ ВЕРОЯТНОСТИ**  **Р = 0,95),**  ±δЛ, % |
| 2-хлорпропан | От 5,0 до 100 включ. | 13 | 18 | 16 | 40 |
| 3-хлорпропен-1 (аллилхлорид) | От 1,0 до 100 включ. | 7 | 9 | 12 | 22 |
| *транс*-1,2-дихлорэтен | От 1,0 до 100 включ. | 17 | 23 | 12 | 48 |
| тетрахлорметан (четыреххлористый углерод) | От 0,1 до 1,5 включ. | 12 | 16 | 37 | 49 |
| дихлорметан (хлористый метилен) | От 1,0 до 100 включ. | 6 | 8 | 14 | 22 |
| трихлорэтилен | От 0,1 до 10 включ. | 10 | 14 | 37 | 47 |
| трихлорметан (хлороформ) | От 0,1 до 10 включ. | 12 | 17 | 13 | 37 |
| тетрахлорэтилен | От 0,1 до 1,5 включ. | 21 | 29 | 25 | 64 |
| 1,2-дихлорпропан | От 1,0 до 100 включ. | 12 | 16 | 12 | 35 |
| 1,2-дихлорэтан | От 1,0 до 100 включ. | 11 | 14 | 19 | 34 |
| 1,2-дихлорбутан | От 1,0 до 100 включ. | 10 | 13 | 12 | 29 |
| 1,3-дихлорпропан | От 1,0 до 100 включ. | 9 | 12 | 15 | 29 |
| 1,3-дихлорпропен-1 | От 1,0 до 100 включ. | 9 | 13 | 14 | 30 |
| 1,1,1,2-тетрахлорэтан | От 0,1 до 5,0 включ. | 10 | 14 | 26 | 39 |
| 1,2,3-трихлорпропан | От 1,0 до 100 включ. | 9 | 12 | 15 | 29 |
| 1,1,2,2-тетрахлорэтан | От 0,1 до 10 включ. | 21 | 29 | 28 | 65 |
| бензилхлорид | От 1,0 до 100 включ. | 10 | 14 | 19 | 34 |

1. ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМ УСТРОЙСТВАМ, МАТЕРИАЛАМ И РЕАКТИВАМ

При выполнении измерений массовой доли ХОС применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

* 1. Комплекс хроматографический газовый «Хромос ГХ-1000» (далее – газовый хроматограф) с селективным электронно-захватным детектором (ЭЗД) (ФИФ № 21064-13).
  2. Колонка капиллярная ZB-FFAP (50 м × 0,32 мм × 0,50 мкм), заполненная полиэтиленгликолем, обработанным нитротерефталевой кислотой.
  3. Весы лабораторные электронные BP 221S I (специального) класса точности по ГОСТ 24104 [1] с наибольшим пределом взвешивания 220 г (ФИФ № 17935-02).
  4. Микрошприц для ввода жидкой пробы номинальной вместимостью 1 мм3 с отклонением действительной вместимости от номинальной не более ±0,001 мм3.
  5. Колбы мерные 2-10-2 и 2-100-2 по ГОСТ 1770.
  6. Флаконы из тёмного стекла вместимостью 100 см3 с винтовой крышкой и прокладкой для хранения индивидуальных растворов ХОС.
  7. Пипетки 1-2-1-1 и 1-2-1-10 по ГОСТ 29227.
  8. Шприц инъекционный однократного применения номинальным объемом.   
     (2–5) см3 по ГОСТ ISO 7886-1.
  9. Воронка ВК-250 ХС по ГОСТ 25336.
  10. Стаканы В-1-50 ТС, В-1-100 ТС, В-1-400 ТС по ГОСТ 25336.
  11. Колбы конические КН-1-50-14/23, КН-2-100-34 по ГОСТ 25336.
  12. Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.
  13. Секундомер механический типа СОСпр-2б-2-010 по ТУ 25-1894.003, второго класса точности, длительность интервала 3600 с, пределы допускаемой погрешности показаний ±5,4 с (ФИФ № 11519-11).
  14. Воронки В-36-50 КС по ГОСТ 25336.
  15. Азот газообразный особой чистоты 1-й или 2-й сорт по ГОСТ 9293.
  16. Нефрас С-50/170 по ГОСТ 8505.
  17. Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный по   
      ГОСТ Р 55878.
  18. Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.
  19. Серебро азотнокислое (AgNO3), ч. д. а. по ГОСТ 1277.
  20. Натрия гидроокись, ч. д. а. по ГОСТ 4328.
  21. Измеритель комбинированный Testo 625, диапазон измерений относительной влажности от 5 до 95 %, пределы допускаемой относительной погрешности измерений относительной влажности ±2,5 %, диапазон измерений температуры от минус 10 до плюс 60 ºС, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений температуры ±0,5 ⁰С (ФИФ № 17740-12).
  22. Барометр-анероид метеорологический БАММ-1, диапазон измерений давления от 80 до 106 кПа, пределы допускаемой основной абсолютной погрешности ±0,2 кПа (ФИФ №5738-76).
  23. Вольтметр универсальный цифровой В7-38, диапазон измерений напряжения переменного тока от 8 мВ до 1000 В, диапазон измерений частоты переменного тока от 10 Гц до 1000 МГц (ФИФ № 8730-82).
  24. Шкаф холодильный POLAIR DM107-S, диапазон рабочих температур от плюс 1 до плюс 10 ºС.
  25. Измеритель плотности жидкостей вибрационный ВИП-2МР, диапазон измерений плотности от 0,65 до 2,00 г/см3, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений плотности ±0,0001 г/см3 (ФИФ № 27163-09).
  26. Реактивы ХОС с массовой долей основных веществ, приведённой в таблице 3.

**Таблица 3**

**Реактивы индивидуальных хлорорганических соединений**

| **Наименование ХОС** | **Производитель/ Нормативная документация** | **Массовая доля основного вещества, %, не менее** |
| --- | --- | --- |
| 2-хлорпропан | Sigma-Aldrich | 99,0 |
| 3-хлорпропен-1 (аллилхлорид) | Sigma-Aldrich | 98,5 |
| *транс*-1,2-дихлорэтен | Sigma-Aldrich | 98,0 |
| тетрахлорметан (четырёххлористый углерод) | ГОСТ 20288 | 99,8 |
| дихлорметан (хлористый метилен) | Sigma-Aldrich | 99,8 |
| трихлорэтилен | Sigma-Aldrich | 99,5 |
| трихлорметан (хлороформ) | ТУ 2631-026-781-19972-2010 | 99,1 |
| тетрахлорэтилен | Sigma-Aldrich | 99,9 |
| 1,2-дихлорпропан | Sigma-Aldrich | 99,0 |
| 1,2-дихлорэтан | ГОСТ 1942-86 | 99,9 |
| 1,2-дихлорбутан | Sigma-Aldrich | 98,0 |
| 1,3-дихлорпропан | Sigma-Aldrich | 99,0 |
| 1,3-дихлорпропен-1 | Sigma-Aldrich | 90,0 |
| 1,1,1,2-тетрахлорэтан | Sigma-Aldrich | 99,0 |
| 1,2,3-трихлорпропан | Supelco | 99,3 |
| 1,1,2,2-тетрахлорэтан | Sigma-Aldrich | 99,7 |
| бензилхлорид | CAS №100-44-7 | 99,9 |

*Примечания:*

*1. Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками и оборудования с техническими характеристиками не ниже вышеуказанных.*

*2. Применение реактивов ХОС для приготовления растворов и контроля качества методики измерений допускается при отсутствии зарегистрированных стандартных образцов состава вышеперечисленных ХОС. При появлении соответствующих зарегистрированных стандартных образцов состава ХОС следует использовать их вместо реактивов, предварительно убедившись, что показатели качества методики измерений не ухудшились.*

*3. Допускается использование реактивов ХОС, изготовленных по другой нормативной документации, в том числе импортных, с массовой долей основного вещества не ниже приведённой в таблице 3.*

*4 Допускается использование других реактивов, изготовленных по другой нормативной документации, в том числе импортных, квалификацией не ниже вышеуказанных.*

1. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Сущность метода заключается в извлечении ХОС из химических реагентов растворителем и последующем измерении массовой доли хлорорганических соединений в полученном экстракте методом ГЖХ. Метод ГЖХ основан на разделении ХОС на капиллярной колонке c последующим детектированием с помощью электронно-захватного детектора, селективного к атому хлора, с расчётом массовой доли каждого из индивидуальных ХОС методом абсолютной градуировки.

1. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
2. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.
3. При работе с электроустановками необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.
4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.
5. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Работу необходимо проводить в вытяжном шкафу. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005.
6. Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организация обучения безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.
7. Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности в соответствии с требованиями Федеральных норм и правил, действующих в организации документов, регламентирующих деятельность по эксплуатации радиационного источника.
8. Утилизацию проб после выполнения измерений проводят в соответствии с нормативной документацией, разработанной в организации.
9. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА
10. К выполнению измерений допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющие медицинских противопоказаний, имеющие высшее или средне профессиональное образование, получившие разрешение на право ведения работ в области использования атомной энергии, а также ознакомившиеся с руководствами по эксплуатации применяемых средств измерений, владеющие техникой газохроматографического анализа и процедурами обработки результатов.
11. Монтаж и техническое обслуживание газового хроматографа осуществляют специалисты КИП либо лица, непосредственно работающие на газовом хроматографе.
12. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С 20 ± 4;

- относительная влажность воздуха, %, не более 80;

- атмосферное давление, кПа от 84,0 до 106,6;

- напряжение переменного тока, В от 180 до 242;

- частота переменного тока, Гц 50 ± 1.

1. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы.

* 1. Отбор проб проводят в месте, защищенном от пыли и атмосферных осадков. Отбор проб осуществляется способами, зависящими от товарной формы реагента, с соблюдением правил промышленной, пожарной, экологической безопасности и правил охраны труда.
  2. Отбор проб жидких реагентов проводят в соответствии с ГОСТ 2517 или ГОСТ 3885. Жидкий химический реагент перед отбором пробы из тары перемешивают. Содержимое бочки необходимо перемешать перекатыванием в течение 5 мин. Поверхность вокруг пробок, крышек перед открыванием очищают. Отобранный объем пробы сливают в чистую сухую ёмкость. При сливании донной пробы фиксируют наличие или отсутствие осадка в отобранной пробе. Объединённую пробу жидкого реагента составляют смешением точечных проб. Для сохранения летучих компонентов, присутствующих в некоторых образцах, отбор проб проводят сразу после вскрытия тары с образцом.

Чтобы предотвратить потерю хлорорганических соединений или загрязнение образца при открытии контейнера, рекомендуется по возможности проводить измерения сразу после отбора проб.

Примечание – Осторожно. Если пробу отбирают при температуре ниже комнатной, над образцом оставляют достаточное воздушное пространство для расширения при комнатной температуре.

* 1. Отбор проб реагентов в твёрдой товарной форме производится из каждого десятого мешка, но не менее чем из двух, путём надрезания оболочки мешка в трёх местах – нижней части, середине и верхней части – и выгрузке через них единичных образцов массой (2–3) кг. После отбора единичных образцов они рассыпаются на бумагу (на мешок) на горизонтальной плоскости, усредняются методом квартования до массы в 0,1 кг.
  2. Предварительную пробоподготовку исследуемого образца производят в соответствии с Приложением А.
  3. Приготовление исходных растворов хлорорганических соединений

Готовят исходный градуировочный раствор с массовой долей индивидуального ХОС 1000 млн-1 (мкг/г, ppm). Для этого в мерную колбу вместимостью 100 см3 пипеткой вносят 10 см3 нефраса. Затем в колбу вносят навеску исходного ХОС, взвешивая с дискретностью до 0,0001 г. Навеску исходного ХОС рассчитывают по формуле

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | | | | | | (1) |
| где: | | | | | |  |
|  |  | | − | | массовая доля *i*-го ХОС в исходном растворе, млн-1 (мкг/г, ppm); | | |
|  |  | | − | | масса навески *i*-го ХОС, мг; | | |
|  |  | | − | | объём раствора, см3; | | |
|  |  | − | | массовая доля основного вещества в реактиве *i*-го ХОС; | | | |
|  |  | | − | | плотность нефраса, г/см3, определяемая по ASTM D 4052 [2]. | | |

Колбу закрывают притёртой пробкой и тщательно перемешивают раствор, после этого доводят раствор до метки нефрасом, закрывают притёртой пробкой и снова перемешивают.

Исходные растворы хранят в закрытых флаконах из тёмного стекла в холодильнике без доступа света в течение 1 месяца.

* 1. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят путём разбавления приготовленных по п. 9.5 исходных растворов ХОС нефрасом. Номинальные значения массовых долей ХОС в градуировочных растворах представлены в Таблице 4.

**Таблица 4**

**Номинальные массовые доли индивидуальных ХОС в градуировочных растворах**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Наименование ХОС** | **Номинальные массовые доли ХОС в градуировочных растворах, млн-1 (мкг/г, ppm)** | | | | |
| **№1** | **№2** | **№3** | **№4** | **№5** |
| тетрахлорметан (четырёххлористый углерод) | 1,5 | 1,0 | 0,7 | 0,5 | 0,1 |
| тетрахлорэтилен | 1,5 | 1,0 | 0,7 | 0,5 | 0,1 |
| трихлорэтилен | 10 | 5,0 | 1,0 | 0,5 | 0,1 |
| трихлорметан (хлороформ) | 10 | 5,0 | 1,0 | 0,5 | 0,1 |
| дихлорметан (хлористый метилен) | 100 | 75 | 50 | 25 | 1,0 |
| 1,2 дихлорэтан | 100 | 75 | 50 | 25 | 1,0 |
| 1,1,1,2-тетрахлорэтан | 5,0 | 2,5 | 1,0 | 0,5 | 0,1 |
| 1,1,2,2-тетрахлорэтан | 10 | 5,0 | 1,0 | 0,5 | 0,1 |
| бензилхлорид | 100 | 75 | 50 | 25 | 1,0 |
| 1,2-дихлорпропан | 100 | 75 | 50 | 25 | 1,0 |
| 2-хлорпропан | 100 | 75 | 50 | 25 | 5,0 |
| 1,2,3-трихлорпропан | 100 | 75 | 50 | 25 | 1,0 |
| 1,2-дихлорбутан | 100 | 75 | 50 | 25 | 1,0 |
| *транс*-1,2-дихлорэтен | 100 | 75 | 50 | 25 | 1,0 |
| 3-хлорпропен-1 (аллилхлорид) | 100 | 75 | 50 | 25 | 1,0 |
| 1,3-дихлорпропан | 100 | 75 | 50 | 25 | 1,0 |
| 1,3-дихлорпропен-1 | 100 | 75 | 50 | 25 | 1,0 |

1. *Приготовление градуировочного раствора с массовой долей ХОС   
   100 млн-1 (мкг/г, ppm)*

В мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 100 см3 пипеткой добавляют 10 см3 исходного раствора индивидуального ХОС в нефрасе. Далее, доводят раствор нефрасом до метки и тщательно перемешивают.

1. *Приготовление градуировочного раствора с массовой долей ХОС 75 млн-1 (мкг/г, ppm)*

В мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 10 см3 пипеткой добавляют 7,5 см3 градуировочного раствора с массовой долей ХОС, равной 100 млн-1 (мкг/г, ppm). Далее, доводят раствор нефрасом до метки и тщательно перемешивают.

1. *Приготовление градуировочного раствора с массовой долей ХОС 50 млн-1 (мкг/г, ppm)*

В мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 10 см3 пипеткой добавляют 5,0 см3 градуировочного раствора с массовой долей ХОС, равной 100 млн-1 (мкг/г, ppm). Далее, доводят раствор нефрасом до метки и тщательно перемешивают.

1. *Приготовление градуировочного раствора с массовой долей ХОС 25 млн-1 (мкг/г, ppm)*

В мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 10 см3 пипеткой добавляют 2,5 см3 градуировочного раствора с массовой долей ХОС, равной 100 млн-1 (мкг/г, ppm). Далее, доводят раствор нефрасом до метки и тщательно перемешивают.

1. *Приготовление градуировочного раствора с массовой долей ХОС 10 млн-1 (мкг/г, ppm)*

В мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 100 см3 пипеткой добавляют 1,0 см3 исходного раствора индивидуального ХОС в нефрасе. Далее, доводят раствор нефрасом до метки и тщательно перемешивают.

1. *Приготовление градуировочного раствора с массовой долей ХОС 5 млн-1 (мкг/г, ppm)*

В мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 10 см3 пипеткой добавляют 5,0 см3 градуировочного раствора с массовой долей ХОС, равной 10 млн-1 (мкг/г, ppm). Далее, доводят раствор нефрасом до метки и тщательно перемешивают.

1. *Приготовление градуировочного раствора с массовой долей ХОС 2,5 млн-1 (мкг/г, ppm)*

В мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 10 см3 пипеткой добавляют 2,5 см3 градуировочного раствора с массовой долей ХОС, равной 10 млн-1 (мкг/г, ppm). Далее, доводят раствор нефрасом до метки и тщательно перемешивают.

1. *Приготовление градуировочного раствора с массовой долей ХОС 1,5 млн-1 (мкг/г, ppm)*

В мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 10 см3 пипеткой добавляют 1,5 см3 градуировочного раствора с массовой долей ХОС, равной 10 млн-1 (мкг/г, ppm). Далее, доводят раствор нефрасом до метки и тщательно перемешивают.

1. *Приготовление градуировочного раствора с массовой долей ХОС 1,0 млн-1 (мкг/г, ppm)*

В мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 10 см3 пипеткой добавляют 1,0 см3 градуировочного раствора с массовой долей ХОС, равной 10 млн-1 (мкг/г, ppm). Далее, доводят раствор нефрасом до метки и тщательно перемешивают.

1. *Приготовление градуировочного раствора с массовой долей ХОС   
   0,7 млн-1 (мкг/г, ppm)*

В мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 10 см3 пипеткой добавляют 0,7 см3 градуировочного раствора с массовой долей ХОС, равной 10 млн-1 (мкг/г, ppm). Далее, доводят раствор нефрасом до метки и тщательно перемешивают.

1. *Приготовление градуировочного раствора с массовой долей ХОС   
   0,5 млн-1 (мкг/г, ppm)*

В мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 10 см3 пипеткой добавляют 0,5 см3 градуировочного раствора с массовой долей ХОС, равной 10 млн-1 (мкг/г, ppm). Далее, доводят раствор нефрасом до метки и тщательно перемешивают.

1. *Приготовление градуировочного раствора с массовой долей ХОС   
   0,1 млн-1 (мкг/г, ppm)*

В мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 10 см3 пипеткой добавляют 0,1 см3 градуировочного раствора с массовой долей ХОС, равной 10 млн-1 (мкг/г, ppm). Далее, доводят раствор нефрасом до метки и тщательно перемешивают.

* 1. Приготовление эталонного раствора

Готовят исходный эталонный раствор, содержащий 17 индивидуальных ХОС в нефрасе. Для этого в коническую колбу вместимостью 250 см3 пипеткой помещают (10,0±0,1) г нефраса. Затем последовательно вводят медицинскими шприцами в растворитель растворы индивидуальных ХОС, приготовленных по п. 10.5, в количествах, указанных в таблице 5. Отклонение массы ХОС от указанного в таблице 5 не должно превышать ±0,002 г. Затем добавляют такое количество нефраса, чтобы общая масса раствора составляла (100,000±0,002) г и тщательно перемешивают. Массы раствора и индивидуальных ХОС записывают с дискретностью до 0,0001 г.

**Таблица 5**

**Приготовление эталонного раствора**

| **Наименование ХОС** | **Масса исходного раствора ХОС, г** | **Номинальная массовая доля ХОС в эталонном растворе, млн-1  (мкг/г, ppm)** |
| --- | --- | --- |
| 2-хлорпропан | 8,500 | 85,0 |
| 3-хлорпропен-1 (аллилхлорид) | 6,500 | 65,0 |
| *транс*-1,2-дихлорэтен | 5,000 | 50,0 |
| тетрахлорметан (четыреххлористый углерод) | 0,050 | 0,5 |
| дихлорметан (хлористый метилен) | 6,000 | 60,0 |
| трихлорэтилен | 0,500 | 5,0 |
| трихлорметан (хлороформ) | 0,700 | 7,0 |
| тетрахлорэтилен | 0,700 | 7,0 |
| 1,2-дихлорпропан | 7,000 | 70,0 |
| 1,2-дихлорэтан | 3,500 | 35,0 |
| 1,2-дихлорбутан | 7,000 | 70,0 |
| 1,3-дихлорпропан | 7,500 | 75,0 |
| 1,3-дихлорпропен-1 | 5,500 | 55,0 |
| 1,1,1,2-тетрахлорэтан | 0,150 | 1,5 |
| 1,2,3-трихлорпропан | 4,000 | 40,0 |
| 1,1,2,2-тетрахлорэтан | 0,500 | 5,0 |
| бензилхлорид | 7,500 | 75,0 |

Эталонный раствор готовят один раз в неделю или перед проведением контроля стабильности градуировочной зависимости.

Массовую долю *i*-го ХОС в эталонном растворе вычисляют по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | где: |  |  |
|  |  | − | массовая доля *i*-го ХОС в эталонном растворе, млн-1 (мкг/г, ppm); |
|  |  | − | масса навески исходного раствора *i*-го ХОС, г; |
|  |  | − | массовая доля ХОС в исходном растворе, приготовленном по п. 10.5, млн-1 (мкг/г, ppm); |
|  |  | − | масса эталонного раствора, г. |

* 1. Приготовление водного раствора серебра азотнокислого AgNO3 с массовой долей 0,1 %

Навеску (0,10±0,01) г серебра азотнокислого AgNO3 взвешивают на аналитических весах в мерной колбе вместимостью 100 см3. Добавляют 20 см3 дистиллированной воды, растворяют навеску, тщательно перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранится в тёмном месте в течение 1 месяца.

* 1. Приготовление раствора натрия гидроокиси с молярной концентрацией 1 моль/дм3

Навеску гидроокиси натрия массой (40,0±0,1) г растворяют в 200 см3 дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1000 см3, осторожно перемешивая, затем доводят до метки дистиллированной водой.

* 1. Установка и подготовка капиллярной колонки.

Монтаж капиллярной колонки производят в соответствии с руководством по эксплуатации прибора. Для новой колонки обязательно проводят процедуры кондиционирования для повышения стабильности базовой линии во избежание влияния шумов на точность результатов.

Капиллярную колонку одним концом подсоединяют к испарителю, а второй оставляют незакреплённым и кондиционируют в режиме программирования температуры от 70 до   
190 ºС со скоростью 2 ºС/мин в течение 12 часов.

* 1. Подготовка газового хроматографа к работе

Подготовку газового хроматографа проводят в соответствии с руководством по эксплуатации. После кондиционирования колонки её подсоединяют к детектору, устанавливают требуемый расход газа-носителя (азот) через колонку и проверяют герметичность соединений. Далее, устанавливают необходимый режим работы газового хроматографа в соответствии с данными таблицы 6.

Режимы работы хроматографа при необходимости могут быть уточнены при проведении пуско-наладочных работ.

Таблица

Режим работы хроматографа

| **Показатель** | **Значение** |
| --- | --- |
| **1** | **2** |
| Инжектор | |
| Температура, °С  Деление потока  Давление, кПа  Объем пробы, мм3 | 290  1:60  30  0,2 |
| Детектор ЭЗД | |
| Температура, °С  Расход азота, см3/мин | 300  30 |
| Термостат колонки | |
| Начальная температура колонки, °С  Время изотермы, мин  Скорость программирования термостата колонки, °С/мин  Конечная температура, °С  Время конечной изотермы, мин | 70  4  10  190  1 |
| Колонка | |
| Длина, м  Внутренний диаметр, мм | 50  0,32 |
| Толщина плёнки, мкм  Диапазон температур, °С  Состав фазы  Общее время анализа, мин | 5  40 – 250/260  полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталатом  17 |

* 1. Идентификация хлорорганических соединений
  2. Для идентификации хлорорганических соединений готовят эталонный раствор согласно п. 9.7. Эталонный раствор содержит смесь 17 индивидуальных ХОС. В инжектор хроматографа микрошприцем вводят эталонный раствор в количестве 0,2 мм3. Измерения проводят в условиях, указанных в таблице 6. Идентификацию компонентов проводят по относительным временам удерживания, которые получают делением абсолютного времени удерживания конкретного ХОС на абсолютное время удерживания 1,2-дихлорбутана. Хроматограмма разделения компонентов эталонного раствора приведена на Рисунке 1.

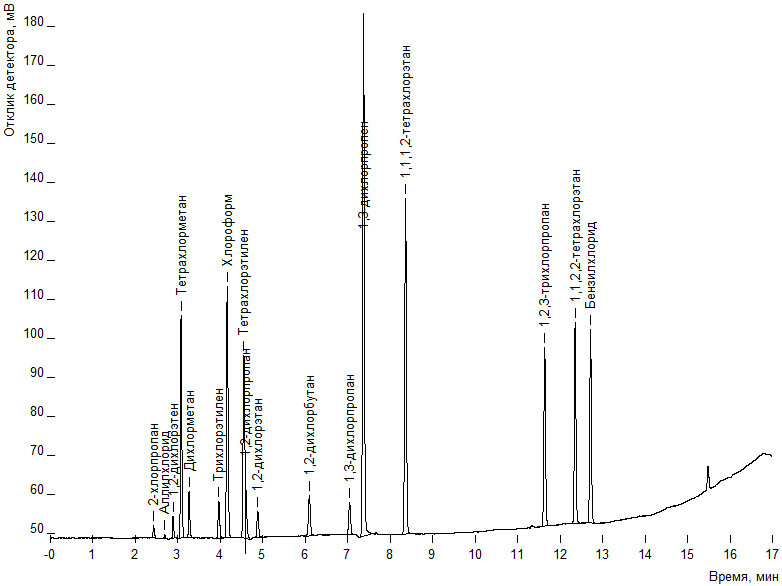


Рис. 1 – Хроматограмма разделения индивидуальных ХОС в эталонном растворе

Относительные времена удерживания индивидуальных ХОС приведены в таблице 7.

**Таблица 7**

**Относительные времена удерживания**

**хлорорганических соединений в эталонном растворе**

| **Наименование ХОС** | **Относительное время удерживания** |
| --- | --- |
| 2-хлорпропан | 0,40 |
| 3-хлорпропен-1 (аллилхлорид) | 0,44 |
| *транс*-1,2-дихлорэтен | 0,47 |
| тетрахлорметан (четырёххлористый углерод) | 0,51 |
| дихлорметан (хлористый метилен) | 0,54 |
| трихлорэтилен | 0,65 |
| трихлорметан (хлороформ) | 0,69 |
| тетрахлорэтилен | 0,75 |
| 1,2-дихлорпропан | 0,76 |
| 1,2-дихлорэтан | 0,80 |
| 1,2-дихлорбутан | 1,00 |
| 1,3-дихлорпропан | 1,16 |
| 1,3-дихлорпропен-1 | 1,21 |
| 1,1,1,2-тетрахлорэтан | 1,37 |
| 1,2,3-трихлорпропан | 1,90 |
| 1,1,2,2-тетрахлорэтан | 2,02 |
| бензилхлорид | 2,09 |

Идентификацию хлорорганических соединений проводят повторно при смене реактивов, капиллярной колонки, замене (ремонте) средств измерения.

Относительные времена удерживания ХОС, при необходимости, могут быть уточнены при проведении пуско-наладочных работ.

* 1. Проведение градуировки газового хроматографа

Устанавливают параметры настройки газового хроматографа в соответствии с таблицей 6. Градуировочные растворы анализируют, начиная с раствора с самой низкой массовой долей ХОС. Каждый из растворов анализируют 5 раз.

В инжектор микрошприцем вводят градуировочный раствор в количестве 0,2 мм3.

Для исключения «эффекта памяти» микрошприц необходимо после ввода каждого градуировочного раствора промыть 30-кратным объёмом нефраса.

С помощью программного обеспечения газового хроматографа определяют площади пиков каждого из определяемых ХОС. Результаты признают приемлемыми при выполнении для каждого ХОС условия

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | где: |  |  |
|  | и | − | наибольшее и наименьшее (из 5 результатов) значения площади пика *i*-го ХОС в *j-*ом градуировочном растворе соответственно, мВ·мин; |
|  |  | − | значение относительного предела повторяемости для *i*-го ХОС, %, представленное в таблице 8; |
|  |  | – | cреднее арифметическое значение площади пика *i*-го ХОС в *j-*ом градуировочном растворе, мВ·мин. |

При невыполнении условия (3) для какого-либо ХОС следует выявить причины неудовлетворительных результатов, устранить их и повторить газохроматографический анализ градуировочных растворов данного ХОС.

Для использования метода абсолютной градуировки проводят градуировку хроматографа, определяя абсолютный градуировочный коэффициент. Градуировочный коэффициент для *i*-го ХОС определяют по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | где: |  |  |
|  |  | – | градуировочный коэффициент *j*-го градуировочного раствора, содержащего *i*-ое ХОС, млн-1 (мкг/г, ppm)·мВ-1·мин-1; |

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | где: |  |  |
|  |  | − | градуировочный коэффициент *n*-го результата измерения *j*-го градуировочного раствора, содержащего *i*-ое ХОС, млн-1 (мкг/г, ppm)·мВ-1·мин-1, рассчитанный по формуле |

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | где: |  |  |
|  |  | − | площадь пика *n*-го результата измерения *j*-го градуировочного раствора, содержащего *i*-ое ХОС, мВ·мин; |
|  |  | − | массовая доля *i*-го ХОС в *j-*ом градуировочном растворе, млн-1 (мкг/г, ppm). |

Значение градуировочного коэффициента *Ki* признают удовлетворительным при выполнении условия:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (7) |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | где: | |  |
|  |  | − | значение границ относительной погрешности для *i*-го ХОС, %, по таблице 2. |

При невыполнении условия (7) для какого-либо из растворов ХОС следует выявить причины неудовлетворительных результатов, устранить их и повторить анализ данного раствора.

**Таблица 8**

**Значения пределов повторяемости,**

**внутрилабораторной прецизионности и критического диапазона**

| **Наименование ХОС** | **Диапазон измерений массовой доли, млн-1 (мкг/г, ppm)** | **Предел повторяемости**  **(для n = 2 результатов  параллельных определений), rотн, %** | **Предел внутрилабора-торной прецизион-ности (для m = 2  результатов измерений),**  **RЛотн, %** | **Критический диапазон (для n = 3 результатов паралельных определений)**  **CR0,95(3), %** |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 2-хлорпропан | От 5,0 до 100 включ. | 37 | 50 | 44 |
| 3-хлорпропен-1 (аллилхлорид) | От 1,0 до 100 включ. | 20 | 25 | 24 |
| *транс*-1,2-дихлорэтен | От 1,0 до 100 включ. | 48 | 64 | 57 |
| тетрахлорметан (четырёххлористый углерод) | От 0,1 до 1,5 включ. | 34 | 45 | 40 |
| дихлорметан  (хлористый метилен) | От 1,0 до 100 включ. | 17 | 23 | 20 |
| трихлорэтилен | От 0,1 до 10 включ. | 28 | 39 | 34 |
| трихлорметан (хлороформ) | От 0,1 до 10 включ. | 34 | 48 | 40 |
| тетрахлорэтилен | От 0,1 до 1,5 включ. | 59 | 81 | 70 |
| 1,2-дихлорпропан | От 1,0 до 100 включ. | 34 | 45 | 40 |
| 1,2-дихлорэтан | От 1,0 до 100 включ. | 31 | 39 | 37 |
| 1,2-дихлорбутан | От 1,0 до 100 включ. | 28 | 37 | 34 |
| 1,3-дихлорпропан | От 1,0 до 100 включ. | 25 | 34 | 30 |
| 1,3-дихлорпропен-1 | От 1,0 до 100 включ. | 25 | 37 | 30 |
| 1,1,1,2-тетрахлорэтан | От 0,1 до 5,0 включ. | 28 | 39 | 34 |
| 1,2,3-трихлорпропан | От 1,0 до 100 включ. | 25 | 34 | 30 |
| 1,1,2,2-тетрахлорэтан | От 0,1 до 10 включ. | 59 | 81 | 70 |
| бензилхлорид | От 1,0 до 100 включ. | 28 | 39 | 34 |

Градуировку газового хроматографа проводят не реже, чем раз в 6 месяцев, а также при замене хроматографической колонки, детектора, изменении режима работы хроматографа.

Контроль стабильности градуировочной зависимости проводят не реже одного раза в неделю, либо перед каждой серией измерений проб. В качестве образца для контроля используют эталонный раствор, приготовленный по п.

* 1. Анализ проводят в условиях идентичных рабочим, указанным в Таблице 6.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят два параллельных определения массовой доли ХОС в эталонном растворе.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого индивидуального ХОС в эталонном растворе условия

|  |  |
| --- | --- |
|  | (8) |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | где: |  |  |
|  |  | − | среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений массовой доли *i*-го ХОС в эталонном растворе при контроле стабильности градуировочной характеристики, млн-1 (мкг/г, ppm); |
|  |  | − | значение границ относительной погрешности измерений массовой доли *i*-го ХОС, %, по таблице 2; |
|  |  | – | массовая доля *i*-го ХОС в эталонном растворе, приготовленном по п. 10.7, млн-1 (мкг/г, ppm). |

Если градуировочная характеристика нестабильна, делают вывод о невозможности её применения для дальнейших измерений, выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль её стабильности с использованием эталонного раствора. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новую градуировочную характеристику.

1. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Задают условия измерений в соответствии с таблицей 6.

В инжектор газового хроматографа с помощью микрошприца вводят 0,2 мм3 пробы ХР, подготовленной в соответствии с разделом Х настоящего приложения. Все индивидуальные ХОС идентифицируются по времени удерживания в заданном режиме в соответствии с Таблицей 7. Каждую пробу хроматографируют два раза.

1. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ
2. Расчёт массовой доли *i*-го ХОС в пробе ХР проводят по методу абсолютной градуировки, используя значение градуировочного коэффициента , рассчитанное по формуле (2).
3. Массовая доля ХОС в пробе ХР, , млн-1 (мкг/г, ppm), рассчитывается по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (9) |
| где: |  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  | − | результат *k*-ого параллельного определения массовой доли *i*-го ХОС в пробе ХР, млн-1 (мкг/г, ppm); |
|  |  | − | градуировочный коэффициент *i*-го индивидуального ХОС,  млн-1 (мкг/г, ppm)·мВ-1·мин-1; |
|  |  | − | площадь пика *k*-го результата измерения пробы ХР, содержащей *i*-ое ХОС, мВ·мин; |
|  | *Q* | – | коэффициент, учитывающий степень экстрагирования, *Q* = 0,8; |
|  |  | − | фактор пробоподготовки, вычисляемый по формулам (А.1), (А.2), (А.3) из раздела 14. |

Рассчитывают среднее арифметическое значение , млн-1 (мкг/г, ppm), результатов двух параллельных определений массовой доли *i*-го ХОС в пробе ХР по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (10) |

1. При анализе каждой пробы выполняют два параллельных определения. Для каждого индивидуального ХОС расхождение между результатами параллельных определений должно удовлетворять условию:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (11) |
| где: |  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  | − | результаты параллельных определений массовой доли ХОС в пробе, млн-1 (мкг/г, ppm); |
|  |  | − | значение относительного предела повторяемости для двух результатов параллельных определений массовой доли *i*-го ХОС, %, представленное в таблице 8; |
|  |  | − | среднее арифметическое значение массовой доли *i*-го ХОС,  млн-1 (мкг/г, ppm). |

1. При невыполнении условия (11) дополнительно проводят третье параллельное определение массовой доли i-го ХОС в пробе. После этого проверяют условие:

|  |  |
| --- | --- |
| *Xi,*max – *Xi*,min ≤ CR0,95(3), | (12) |
| где: |  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | CR0,95(3) | − | критический диапазон, значения которого приведены в таблице 8. |

При выполнении условия (12) за результат измерений принимают среднее значение из трёх результатов параллельных определений.

При невыполнении условия (12) необходимо выяснить причины появления неприемлемых результатов, устранить их и повторить выполнение измерений в соответствии с требованиями настоящей методики измерений.

При невыполнении условия (11) могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов параллельных определений согласно разделу 5   
ГОСТ Р ИСО 5625-6 и МИ 2881 [3].

1. Суммарная массовая доля ХОС в пробе, , млн-1 (мкг/г, ppm), определяется как сумма массовых долей i-ых индивидуальных ХОС:

. (13)

1. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ
   1. Результат измерения массовой доли *i*-го ХОС в пробе ХР представляют в виде

|  |  |
| --- | --- |
| млн-1 (мкг/г, ppm) при Р=0,95, | (14) |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | где: |  |  |
|  |  | − | массовая доля *i*-го ХОС в пробе ХР, млн-1 (мкг/г, ppm); |
|  |  | − | значение границ абсолютной погрешности при доверительной вероятности Р = 0,95 для *i*-го ХОС, млн-1 (мкг/г, ppm), вычисляемое по формуле |

(15)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  | − | значение границ относительной погрешности при доверительной вероятности Р=0,95 для *i*-го ХОС, %, по таблице 2. |

* 1. Числовое значение результата измерений должно содержать последнюю цифру в том же разряде, что и последняя значащая цифра характеристики абсолютной погрешности.

1. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ
   1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

* оперативный контроль процедуры измерений на основе контроля повторяемости результатов параллельных определений, внутрилабораторной прецизионности и точности результатов измерений;
* контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратичного отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности).
  1. Оперативный контроль повторяемости проводят с использованием рабочих проб ХР. Рассчитывают расхождение между результатами двух параллельных определений массовой доли *i*-го ХОС в одной и той же пробе и сравнивают полученную величину с пределом повторяемости , %, приведённым в таблице 8:

, (16)

где:

и – результаты параллельных определений массовой доли *i*-го ХОС, полученные в условиях повторяемости, млн-1 (мкг/г, ppm);

– среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений массовой доли *i*-го ХОС в пробе ХР, млн-1 (мкг/г, ppm).

При выполнении условия (16) повторяемость результатов измерений признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (16) выясняют причины, которые приводят к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Контроль повторяемости проводят при проведении анализа каждой пробы.

* 1. Оперативный контроль внутрилабораторной прецизионности осуществляется путём сравнения результатов измерения массовой доли индивидуального ХОС в пробе, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности (разными операторами, в разное время). Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела внутрилабораторной прецизионности , представленного в таблице 8:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (17) |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | где: |  |  |
|  | и | − | результаты измерений массовой доли *i-*го ХОС в пробе, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности,  млн-1 (мкг/г, ppm); |
|  |  | − | значение предела внутрилабораторной прецизионности результатов измерений *i*-го ХОС, %, по таблице 8. |

При невыполнении условия (17) измерения повторяют. При повторном невыполнении данного условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Оперативный контроль внутрилабораторной прецизионности проводят 2 раза в год.

* 1. Оперативный контроль точности результатов измерений проводят методом добавок.

Образцами для контроля являются рабочие пробы ХР. Количество отобранной для контроля пробы должно соответствовать удвоенному количеству, необходимому для проведения анализа по методике. Пробу делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой и получают результат анализа исходной рабочей пробы *Х*. Во вторую часть вносят добавку ХОС (используя эталонный раствор по п. 10.7 или растворы индивидуальных ХОС) и также анализируют в соответствии с методикой, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой *Х*д.

Содержание добавки *С*д должно быть в пределах от 0,5*Х* до 2*Х*.

Результаты анализа *Х*д и *Х* получают по возможности в условиях повторяемости.

Результат контрольной процедуры определяют путём сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры *К*к с нормативом контроля *К*.

Результат контрольной процедуры *К*к рассчитывают по формуле:

*К*к = *X*д – *Х* – *С*д, (18)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | где: |  |  |
|  | *Х*д | − | результат измерений массовой доли ХОС в пробе с известной добавкой, млн-1 (мкг/г, ppm); |
|  | *Х* | − | результат измерений массовой доли ХОС в исходной пробе, млн-1 (мкг/г, ppm); |
|  | *С*д | – | величина добавки, млн-1 (мкг/г, ppm). |

Норматив контроля *К* рассчитывают по формуле

, (19)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | где: |  |  |
|  | , ) | − | значения границ относительной погрешности результатов измерений, соответствующие массовой доле ХОС в пробе с добавкой и рабочей пробе соответственно, % (приведены в таблице 2). |

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия

|*К*к| ≤ *К*. (20)

При невыполнении условия (20) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (20) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

* 1. Периодичность контроля точности результатов измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются в руководстве по качеству лаборатории.

1. МЕТОДЫ ЭКСТРАКЦИИ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ
   1. Метод экстракции хлорорганических соединений из водорастворимых химических реагентов.

Метод заключается в извлечении хлорорганических соединений (ХОС) из водорастворимого реагента растворителем, который не смешивается с исследуемым химическим реагентом и в то же время растворяет извлекаемое вещество (ХОС).

* + 1. Аппаратура, материалы, реактивы.

1. Воронка ВК-250 ХС по ГОСТ 25336.
2. Стаканы В-1-50 ТС, В-1-100 ТС, В-1-400 ТС по ГОСТ 25336.
3. Весы лабораторные электронные BP 221S I (специального) класса точности по ГОСТ 24104 [1] с наибольшим пределом взвешивания 220 г (ФИФ № 17935-02).
4. Колбы конические КН-1-50-14/23, КН-2-100-34 по ГОСТ 25336.
5. Нефрас С-50/170 по ГОСТ 8505.
6. Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.
7. Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный по ГОСТ Р 55878.
8. Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.
9. Серебро азотнокислое (AgNO3) ч. д. а. по ГОСТ 1277.
10. Секундомер механический типа СОСпр-2б-2-010 по ТУ 25-1894.003, второго класса точности, длительность интервала 3600 с, пределы допускаемой погрешности показаний ±5,4 с (ФИФ № 11519-11).
11. Воронки В-36-50 КС по ГОСТ 25336.
    * 1. Проведение экстракции.

В делительную воронку помещают (50,00±0,01) г ХР, взвешивают с дискретностью 0,0001 г. Добавляют (50,00±0,01) г растворителя (нефрас + этиловый спирт в соотношении 9:1 по объёму). Экстрагирование ХОС осуществляется в условиях интенсивного перемешивания, время перемешивания составляет 5 мин. После полного отстаивания и расслоения двух фаз отделяют верхний органический слой. Далее, выделенный органический экстракт отмывают порциями по 80 см3 дистиллированной воды до полного удаления неорганических хлористых солей по реакции с 0,1 % водным раствором AgNO3, приготовленным по п. 9.9 (до прекращения помутнения водного слоя).

Отмытый экстракт после отстаивания и слива водного слоя отфильтровывают через стеклянную воронку с бумажным фильтром, собирая фильтрат в предварительно взвешенную коническую колбу и взвешивают колбу с фильтратом экстракта с дискретностью 0,0001 г.

Экстракт анализируют методом ГЖХ.

Фактор пробоподготовки рассчитывают по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (21) |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | где: |  |  |
|  |  | − | фактор пробоподготовки; |
|  |  | − | масса ХР, г; |
|  |  | − | масса экстракта, г. |

* 1. Метод экстракции хлорорганических соединений из нефтерастворимых химических реагентов.

Метод заключается в извлечении хлорорганических соединений (ХОС) из химического реагента (ХР) растворителем, который растворяет извлекаемое вещество (ХОС).

* + 1. Аппаратура, материалы, реактивы

1. Воронка ВК-250 ХС по ГОСТ 25336.
2. Стаканы В-1-50 ТС, В-1-100 ТС, В-1-400 ТС по ГОСТ 25336.
3. Весы лабораторные электронные BP 221S I (специального) класса точности по ГОСТ 24104 [1] с наибольшим пределом взвешивания 220 г (ФИФ № 17935-02).
4. Колбы конические КН-1-50-14/23, КН-2-100-34 по ГОСТ 25336.
5. Нефрас С-50/170 по ГОСТ 8505.
6. Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.
7. Спирт этиловый гидролизный ректификованный по ГОСТ Р 55878.
8. Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.
9. Серебро азотнокислое (AgNO3), ч. д. а. по ГОСТ 1277.
10. Секундомер механический типа СОСпр-2б-2-010 по ТУ 25-1894.003, второго класса точности, длительность интервала 3600 с, пределы допускаемой погрешности показаний ±5,4 с (ФИФ № 11519-11).
11. Воронки В-36-50 КС по ГОСТ 25336.
    * 1. Проведение экстракции

В коническую колбу вместимостью 100 см3 взвешивают от 10 до 20 г пробы с дискретностью 0,0001 г. Затем добавляют от 10 до 20 г растворителя (нефрас + этиловый спирт в соотношении 9:1 по объёму), взвешенного с дискретностью до 0,0001 г. Тщательно перемешивают смесь в течение 5 минут.

После перемешивания жидкость переносят в делительную воронку и отмывают порциями по 80 см3 дистиллированной воды до полного удаления неорганических хлористых солей по реакции с 0,1 % водным раствором AgNO3, приготовленным по п. 9.9 (до прекращения помутнения водного слоя).

Отмытую анализируемую смесь после слива водного слоя фильтруют через стеклянную воронку с бумажным фильтром в коническую колбу.

Рассчитывают фактор пробоподготовки по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (22) |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | где: |  |  |
|  |  | − | фактор пробоподготовки; |
|  |  | − | масса ХР, г; |
|  |  | − | масса растворителя, г. |

* 1. Метод экстракции хлорорганических соединений из твёрдых химических реагентов, растворимых в воде.

В коническую колбу вместимостью 100 см3 помещают навеску ХР массой (10,0± 0,1) г и прибавляют дистиллированную воду до массы (50,0±0,1) г. Перемешивают до полного растворения ХР. Далее проводят экстракцию органического хлора из полученного раствора растворителем (нефрас + этиловый спирт в соотношении 9:1 по объёму), который не смешивается с водой и в то же время растворяет извлекаемое вещество (ХОС). Экстракцию проводят по п. 14.1.2.

* 1. Метод экстракции хлорорганических соединений из кислотных химических реагентов

Метод заключается в извлечении ХОС из кислотных химических реагентов растворителем (нефрас + этиловый спирт в соотношении 9:1 по объёму), который не смешивается с исследуемым кислотным химическим реагентом и в то же время растворяет извлекаемое вещество (ХОС).

* + 1. Аппаратура, материалы, реактивы

1. Воронка ВК-250 ХС по ГОСТ 25336.
2. Стаканы В-1-50 ТС, В-1-100 ТС, В-1-400 ТС по ГОСТ 25336.
3. Весы лабораторные электронные BP 221S I (специального) класса точности по ГОСТ 24104 [1] с наибольшим пределом взвешивания 220 г (ФИФ № 17935-02).
4. Колбы конические КН-1-50-14/23, КН-2-100-34, КН-2-250-34 по ГОСТ 25336.
5. Нефрас С-50/170 по ГОСТ 8505.
6. Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.
7. Спирт этиловый гидролизный ректификованный по ГОСТ Р 55878.
8. Натрия гидроокись по ГОСТ 4328
9. Серебро азотнокислое (AgNO3), ч. д. а. по ГОСТ 1277.
10. Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.
11. Секундомер механический типа СОСпр-2б-2-010 по ТУ 25-1894.003, второго класса точности, длительность интервала 3600 с, пределы допускаемой погрешности показаний ±5,4 с (ФИФ № 11519-11).
12. Воронки В-36-50 КС по ГОСТ 25336.
13. Бумага индикаторная универсальная для определения рН 1-10 и 7-14 по   
    ТУ 6-09-1181.
    * 1. Проведение экстракции

Навеску анализируемого вещества массой (30,00±0,01) г взвешивают в химическом стакане вместимостью 150 см3 с дискретностью до 0,0001 г и добавляют (30,00±0,01) г растворителя (нефрас + этиловый спирт в соотношении 9:1 по объёму). Полученную смесь помещают в делительную воронку вместимостью 250 см3 и интенсивно перемешивают в течение 5 мин. После разделения слоёв нижний слой, содержащий кислоту, сливают. К органическому слою добавляют (30,0±0,1) г водного раствора гидроокиси натрия с молярной концентрацией 1 моль/дм3, приготовленного по п. 10.9, интенсивно перемешивают 5 мин, нижний водный слой сливают. Процедуру повторяют 2 раза. Далее органический слой с содержащимися в нем ХОС отмывают дистиллированной водой до полного удаления щёлочи и неорганических хлористых солей (проверяют по реакции с 0,1 %-ным водным раствором AgNO3 до прекращения помутнения водного слоя), по универсальной индикаторной бумаге проверяют значение pH полученного экстракта, которое должно быть в пределах 5,5-7,0. В противном случае отмывку повторяют. Затем органический слой фильтруют через воронку с бумажным фильтром в коническую плоскодонную колбу вместимостью 50 см3 с притёртой пробкой, измеряют массу полученного экстракта с дискретностью до 0,0001 г.

Рассчитывают фактор пробоподготовки по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (23) |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | где: |  |  |
|  |  | − | фактор пробоподготовки; |
|  |  | − | масса ХР, г; |
|  |  | − | масса экстракта, г. |