АНАЛИТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЗАО «РОСА»
Отдел физико-химических методов анализа
Сектор хроматографии

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор ЗАО «РОСА»
_____ А.В. ЧАМАЕВ
«16» августа 2012 г.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФЕНОЛОВ И ХЛОРФЕНОЛОВ В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

НДП 30.1:2:3.117-2012

Москва
2012 г.

gost.e-ecolog.ru

Сведения об организации-разработчике:

ЗАО «РОСА»
Адрес: 119297, Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35
Телефон: (495) 502-44-22
Факс: (495) 439-52-13

© ЗАО «РОСА», 2012

1 Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

2 Разработчик оставляет за собой право вносить в методику изменения, которые не касаются принципа метода и диапазона измеряемых значений, а также процедур, которые могут оказывать влияние на значения приписанных показателей точности.

РАЗРАБОТЧИКИ:

Ведущий инженер	З.Н. Кудрякова
Инженер 1 категории	С.С. Бадулина
Начальник сектора хроматографии	Н.М. Страхова

СОГЛАСОВАНО:

Начальник отдела физико-химических методов анализа	Н.К. Куцева
Начальник отдела контроля качества	А.В. Карташова

Методика зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений. Информация о методике представлена на сайтах gost.e-ecolog.ru в разделе «Сведения об аттестованных методиках (методах) измерений» и gost.e-ecolog.ru в разделе «Методики анализа».

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику количественного химического анализа различных типов вод с целью измерения массовой концентрации фенолов и хлорфенолов (далее фенолов). Методика распространяется на следующие объекты анализа: воды питьевые, в том числе расфасованные в емкости; воды природные, в том числе поверхностных и подземных источников водоснабжения; воды водоемов рыбохозяйственного значения; воды сточные производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные.

Диапазон измерений массовых концентраций фенолов в питьевых и природных водах в диапазоне от 0,0001 до 0,1 мг/дм^3 и сточных водах в диапазоне от 0,001 до 0,1 мг/дм^3.

Перечень определяемых веществ приведен в таблице 1.

Допускается выполнять измерения массовых концентраций фенолов свыше 0,1 мг/дм^3 с предварительным разбавлением экстракта, но не более чем в 100 раз.

Блок-схема проведения анализа приведена в приложениях 1А и 1Б.

Т а б л и ц а 1 – Перечень определяемых фенолов

ФЕНОЛЫ	ХЛОРФЕНОЛЫ
Фенол	2-Хлорфенол
2-Метилфенол (о-Крезол)	3-Хлорфенол
3-Метилфенол (м-Крезол)	4-Хлорфенол
4-Метилфенол (п-Крезол)	2,4-Дихлорфенол
о-Этилфенол	2,6-Дихлорфенол
п-Этилфенол	2,4,5-Трихлорфенол
2,4-Диметилфенол (2,4-Ксиленол)	2,4,6-Трихлорфенол
2,6-Диметилфенол (2,6-Ксиленол)	2,3,4,6-Тетрахлорфенол
	4-Хлор-3-Метилфенол
	Пентахлорфенол
Фенол-d6 (свидетель для фенолов)	2-Хлорфенол-d4 (свидетель для хлорфенолов)

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004–90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 12.1.004–91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.4.009–83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

ГОСТ 244–76 Реактивы. Натрия тиосульфат кристаллический. Технические условия.

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

ГОСТ 4166–76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия.

ГОСТ 4233–77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 5556–81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия.

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 6995–77 Реактивы. Метанол-яд. Технические условия.

ГОСТ 14262–78 Реактивы. Кислота Серная особой чистоты. Технические условия.

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

ГОСТ 27384–2002 Вода. Нормы погрешностей измерений показателей состава и свойств.

ГОСТ 28311-89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний.

ГОСТ 29227–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

ГОСТ Р 12.1.019–2009. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

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

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

ГОСТ Р 51593–2000 Вода питьевая. Отбор проб.

ГОСТ Р 52501–2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

Примечание – Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с показателями точности, не превышающими значений, приведенных в

таблице 2. Границы относительной погрешности измерений не превышают нормы погрешностей, установленные ГОСТ 27384.

Т а б л и ц а 2 – Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измеряемых концентраций, мг/дм^3	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), $\pm\delta$, %
Питьевые и природные воды (фенолы и хлорфенолы)			
от 0,0001 до 0,001 вкл.	22	25	48
св. 0,001 до 0,01 вкл.	17	20	35
св. 0,01 до 0,1 вкл.	8	10	20
Сточные воды (фенолы и хлорфенолы)			
от 0,001 до 0,01 вкл.	17	20	40
св. 0,01 до 0,1 вкл	8	10	20
Питьевые, природные и сточные воды (свидетели)			
от 0,0005 до 0,001 вкл.	20	23	46
св. 0,001 до 0,002 вкл.	14	15	30
Примечание – Показатель точности измерений соответствует расширенной неопределенности			

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Определение основано на экстракции фенолов из пробы воды диэтиловым эфиром, концентрировании экстракта и его газохроматографическом анализе с использованием масс-селективного детектора с последующей идентификацией и определением массовых концентраций индивидуальных веществ по установленной градуировочной характеристике. Для сильно загрязненных вод, например, сточных, требуется предварительная очистка пробы. Для этого проводят предварительную экстракцию пробы воды гексаном, экстракт отбрасывают

Примечание – Допускается в качестве экстрагента вместо диэтилового эфира использовать другой растворитель, например, хлористый метилен.

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, лабораторная посуда

5.1.1 Баня песчаная с температурным режимом (50 – 100) °С, снабженная регулятором температуры, например, фирмы «Gerhardt» (Германия).

5.1.2 Весы лабораторные с максимальной нагрузкой 300 г высокого класса точности по ГОСТ Р 53228.

5.1.3 Воронки делительные ВД-3 1000 29/32 по ГОСТ 25336.

5.1.4 Воронки для фильтрования В-75-110 ХС по ГОСТ 25336.

5.1.5 Государственные стандартные образцы (ГСО) фенолов или вещества гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 98 % или аттестованные растворы с относительной погрешностью не более 4 %, например, фирм «Supelco» (США), «ChemService» (США), «Dr. Ehrenstorfer» (Германия) или любой другой. Перечень фенолов приведен в таблице 1.

5.1.6 Фенол-d6 и 2-Хлорфенол-d4 с содержанием основного вещества не менее 98 % или аттестованные растворы с относительной погрешностью не более 4 %, например, фирм «Supelco», «ChemService» или любой другой – вещества для приготовления растворов свидетелей (используются для контроля полноты извлечения определяемых компонентов на различных стадиях подготовки пробы и анализа).

5.1.7 Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или воды для лабораторного анализа степени чистоты 2 по ГОСТ Р 52501.

5.1.8 Колбы конические с притертыми пробками вместимостью 50 и 100 $см^3$ по ГОСТ 25336.

5.1.9 Колбы мерные вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

5.1.10 Компьютер персональный, позволяющий работать с программным обеспечением для управления хроматографом, сбора информации и обработки хроматограмм, например, с программой «ChemStation» фирмы «Agilent Technologies» (США).

5.1.11 Компрессор сжатого воздуха любой модели, например, «MAXIMA» (Малайзия) для аквариума (сжатый воздух используется для обдува при концентрировании экстракта).

5.1.12 Мензурки вместимостью 0,1 и 0,5 $дм^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

5.1.13 Микрошприцы вместимостью 0,010; 0,050; 0,10; 0,25; 0,5 и 1,0 $см^3$, например, фирмы «Hamilton»(Австралия).

5.1.14 Пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5 и 10 $см^3$ по ГОСТ 29227, класс точности 2.

Примечание – Допускается использовать дозаторы медицинские лабораторные по ГОСТ 28311

5.1.15 Пробирки (исполнения 1) вместимостью 10 $см^3$ с ценой деления 0,1 $см^3$ по ГОСТ 1770.

5.1.16 Принтер любой модели.

5.1.17 Стаканы химические вместимостью 150 и 250 $см^3$ по ГОСТ 25336.

5.1.18 Установка для перегонки органических растворителей (гексана), состоящая из круглодонной колбы, дефлегматора, прямого холодильника, приемной колбы, алонжа и водяной бани или

колбонагревателя с температурой нагрева от 40 °С до 100 °С, снабженных регулятором температуры.

5.1.19 Устройство для встряхивания емкостей с жидкостью любого типа, например, шюттель-аппарат на 5 мест для делительных воронок вместимостью 1000 $см^3$ фирмы «Agitelec» (Франция).

5.1.20 Флаконы герметично закрывающиеся с завинчивающимися крышками вместимостью 1,5 – 2 $см^3$; 4; 10 и 100 $см^3$, снабженные прокладками с тефлоновым покрытием.

5.1.21 Холодильник двухкамерный бытовой, обеспечивающий температуру холодильной камеры (2 – 10) °С и морозильной камеры минус (18 – 24) °С.

5.1.22 Хромато-масс-спектрометрическая стандартная система, например, Agilent 7890/5975 фирмы «Agilent Technologies» (США) в комплекте:

- Масс-селективный детектор (МСД), например, Agilent MSD 5975.
- Хроматограф газовый, например, Agilent 7890 фирмы «Agilent Technologies».
- Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая с фазой 5 %-дифенил-95 %-диметилсилоксан, длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мкм, например, DB-5MS фирмы «Agilent Technologies», или любая другая с фазой, позволяющей разделять фенолы на отдельные компоненты.
- Устройство для автоматического отбора и ввода проб, например, Agilent 7683B.

5.1.23 Цилиндр мерный вместимостью 25 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

5.1.24 Шкаф сушильный, например, типа СНОЛ по ТУ 16–681.032.

Допускается использование средств измерения, вспомогательного оборудования, лабораторной посуды с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.

5.2 Реактивы и материалы

5.2.1 Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556.

5.2.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или вода для лабораторного анализа 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501 (далее – вода дистиллированная).

5.2.3 Гексан (н), ч. по ТУ 2631–003–05807999.

5.2.4 Гелий сжатый по ТУ 51–940.

5.2.5 Диэтиловый эфир, х.ч. по ТУ 2600–001–45682126.

5.2.6 Кислота серная концентрированная, ос.ч. по ГОСТ 14262.

5.2.7 Метанол, х.ч. по ГОСТ 6995.

5.2.8 Натрий гидроокись, ч. по ГОСТ 4328.

5.2.9 Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) стандарт-титр 0,1 моль/$дм^3$, по ТУ 2642–001–33813273 (используют в сухом виде) или ч.д.а. по ГОСТ 244.

5.2.10 Натрий сернокислый (натрия сульфат) безводный, ч.д.а. по ГОСТ 4166.

5.2.11 Натрий хлористый (натрия хлорид), х.ч. по ГОСТ 4233.

5.2.12 Универсальная индикаторная бумага, позволяющая измерять pH в диапазоне от 1 до 12 ед. pH с шагом 1 ед. pH по ТУ 2642–008–11764404 или по ТУ 6–09–1181, например, Лах-Нер (Чешская Республика).

Допускается использование реактивов более высокой квалификации, а также материалов с аналогичными или лучшими характеристиками.

6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

6.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

6.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019.

6.3 Обучение сотрудников безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

6.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

7.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, прошедших соответствующий курс обучения и имеющих опыт работы на хромато-масс-спектрометре, владеющих методом хроматографического анализа, знающих конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

7.2 К выполнению работ по пробоподготовке допускают лиц, имеющих квалификацию техника-химика или лаборанта-химика, обученных методике подготовки пробы для хромато-масс-спектрометрического анализа.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	от 20 °С до 28 °С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С
напряжение в сети	(220 ± 22) В.

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1 Отбор проб осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592 и ГОСТ Р 51593 в стеклянные герметично закупоривающиеся флаконы из

темного стекла. Объем отбираемой пробы питьевой, природной или сточной воды должен быть не менее 0,5 дм^3. Рекомендуется отбирать два флакона для обеспечения возможности проведения повторного анализа.

9.2 Пробы воды консервируют на месте отбора тиосульфатом натрия из расчета (80 ± 10) мг соли на 1 дм^3 пробы воды и 2 г гидроокиси натрия.

Примечание – Тиосульфат натрия необходим для связывания остаточного хлора или других окисляющих агентов.

Законсервированную пробу можно хранить при комнатной температуре не более 7 суток.

Если проба не была законсервирована на месте отбора, то ее консервируют в лаборатории.

9.3 При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывают:

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;
- место, дата, время отбора;
- шифр пробы;
- должность, фамилию сотрудника отбирающего пробу.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка оборудования

Согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения хромато-масс-спектрометра создают метод анализа с использованием абсолютной калибровки. Масс-селективный детектор, газовый хроматограф и устройство для автоматического отбора и ввода проб готовят к работе в соответствии с инструкциями по эксплуатации оборудования. В качестве газа-носителя используют гелий.

Рекомендуемые параметры газохроматографического анализа:

Система ввода пробы	без деления потока
Температура источника	150 °С
Температура испарителя	250 °С
Температура интерфейса	280 °С
Температура термостата колонок	
начальная	60 °С
конечная	310 °С
Выдержка при начальной температуре	2 мин
Выдержка при конечной температуре	4 мин
Скорость подъема температуры	8 °С/мин
Расход газа носителя (гелия)	1 см^3/мин
Объем хроматографируемой пробы	0,001 – 0,002 см^3

Рекомендуемые параметры масс-спектрометрического анализа:

Ионизация	электронный удар
Диапазон масс	35 – 500 а. е. м.
Задержка на выход растворителя	3,5 мин

Примечание – Допускается изменять параметры газохроматографического анализа в зависимости от перечня определяемых веществ и используемой хроматографической колонки.

10.2 Подготовка хроматографической колонки

Капиллярную колонку кондиционируют в соответствии с инструкцией, прилагаемой к колонке, в токе газа-носителя, предварительно отсоединив от детектора. Завершив кондиционирование, колонку подсоединяют к детектору и выводят хроматограф на рабочий режим.

10.3 Приготовление растворов

10.3.1 Градуировочные растворы фенолов

Основные градуировочные растворы фенолов с массовой концентрацией 10 мг/см^3 в метаноле готовят весовым способом из веществ гарантированной чистоты или используют готовые аттестованные растворы (п. 5.1.5).

Промежуточный градуировочный раствор смеси фенолов с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 каждого вещества готовят путем разведения основных градуировочных растворов метанолом. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3, содержащую 5 – 8 см^3 метанола, последовательно микрошприцем вносят по 0,1 см^3 основных градуировочных растворов каждого соединения и доводят объем до метки метанолом.

Основные и промежуточный градуировочные растворы фенолов хранят во флаконах, герметично закрытых пробками с тефлоновыми прокладками, в морозильной камере холодильника при температуре минус (18 – 24) °С не более 1 года. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Градуировочные растворы смеси фенолов с массовой концентрацией каждого вещества 0,0001–0,0005–0,0010–0,0050–0,0100 мг/см^3 готовят путем разбавления промежуточного градуировочного раствора смеси фенолов метанолом.

Рекомендуемый порядок приготовления градуировочных растворов смесей фенолов представлен в таблице 3. Во флакон вместимостью 1,5 – 2 см^3 помещают 1 см^3 метанола, затем микрошприцем отбирают из этого флакона метанол в объеме, равном объему раствора, который будет добавляться в этот флакон. Например, для приготовления градуировочного раствора № 3 с массовой концентрацией 0,0010 мг/см^3 вносят 1 см^3 метанола во флакон, отбирают из него 0,01 см^3 метанола и вместо этого объема добавляют в него 0,01 см^3 промежуточного градуировочного раствора смеси фенолов с массовой концентрацией вещества 0,1 мг/см^3.

Приготовленные градуировочные растворы смеси фенолов хранят не более 6 месяцев при температуре минус (18 – 24) °С в герметично закрытых флаконах. Перед использованием градуировочные растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

Т а б л и ц а 3 – Приготовление градуировочных растворов смесей фенолов

Номер р-ра	Массовая концентрация вещества в градуировочном растворе, мг/см^3	Раствор, используемый для разведения			Добавляемый объем метанола, см^3	Конечный объем градуировочного раствора, см^3
		Наименование раствора	Массовая концентрация вещества в растворе, мг/см^3	Отбираемый объем, см^3		
C_1	0,0001	C_5	0,01	0,010	0,990	1,0
C_2	0,0005			0,050	0,950	
C_3	0,0010	Промеж. градуир. р-р смеси фенолов	0,10	0,010	0,990	
C_4	0,0050			0,050	0,950	
C_5	0,0100			0,100	0,900	

П р и м е ч а н и е – Допускается.

- готовить градуировочные растворы с другой массовой концентрацией и в другом объеме с корректировкой схемы их приготовления в указанном диапазоне;
- использовать в качестве растворителей всех промежуточных и градуировочных растворов диэтиловый эфир, этанол, хлористый метилен и другие при условии, что их квалификация не хуже квалификации метанола (5.2.7);
- готовить промежуточные и градуировочные растворы каждого соединения отдельно или по подгруппам и использовать их при установлении градуировочных характеристик.

10.3.2 Растворы свидетелей

Для контроля полноты извлечения определяемых соединений на различных стадиях пробоподготовки в каждую пробу добавляют дейтерированные фенолы в качестве свидетелей.

Основные растворы фенола-d6 и 2-хлорфенола-d4 с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 в метаноле готовят весовым методом или используют готовые аттестованные растворы.

Основные растворы хранят в морозильной камере при температуре минус (18 – 24) °С не более 1 года. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Промежуточный раствор свидетелей с массовой концентрацией каждого вещества 0,01 мг/см^3 готовят путем разбавления основных растворов. Для этого во флакон вместимостью 1,5 –2 см^3 вносят 0,80 см^3 метанола и последовательно микрошприцем вносят по 0,1 см^3 основных растворов фенола-d6 и 2-хлорфенола-d4.

Промежуточный раствор свидетелей хранят в морозильной камере при температуре минус (18 – 24) °С не более 1 года. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Градуировочные растворы свидетелей с массовой концентрацией каждого вещества 0,0005; 0,0010 и 0,0020 мг/дм^3 готовят из промежуточного раствора путем разбавления метанолом.

Рекомендуемый порядок приготовления градуировочных растворов свидетелей представлен в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Приготовление градуировочных растворов свидетелей

Номер р-ра	Массовая концентрация вещества в градуировочном растворе, мг/см^3	Раствор, используемый для разведения		Объем метанола, см^3	Общий объем градуировочного раствора, см^3
		Массовая концентрация вещества в растворе, мг/см^3	Добавляемый объем раствора, см^3		
1	0,0005	0,01	0,05	0,95	1,0
2	0,0010	0,01	0,10	0,90	1,0
3	0,0020	0,01	0,20	0,80	1,0

Примечание – Допускается.

- в качестве свидетелей использовать другие соединения и готовить градуировочные растворы с иной массовой концентрацией и в другом объеме с корректировкой схемы их приготовления в указанном диапазоне концентраций;
- использовать в качестве растворителей всех промежуточных и градуировочных растворов диэтиловый эфир, этанол, хлористый метилен и др. при условии, что их квалификация не хуже квалификации метанола (5.2.7).

Градуировочные растворы свидетелей хранят в морозильной камере при температуре минус (18 – 24) °С не более 6 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

10.3.3 Раствор гидроокиси натрия массовой концентрации 500 г/дм^3

В мензурку вместимостью 100 см^3, содержащую 50 см^3 дистиллированной воды, помещают (50 ± 1) г гидроокиси натрия (5.2.8), перемешивая стеклянной палочкой до полного растворения. После остывания доводят объем раствора до 100 см^3 дистиллированной водой и переливают во флакон с завинчивающейся крышкой.

Раствор хранят не более 6 месяцев при комнатной температуре.

10.3.4 Раствор серной кислоты объемной доли 50 %

Приготовление раствора проводят в вытяжном шкафу. В химический стакан вместимостью не менее 200 см^3 помещают 50 см^3 дистиллированной воды и медленно при перемешивании добавляют 50 см^3 концентрированной серной кислоты (5.2.6).

После остывания приготовленный раствор осторожно переливают во флакон с завинчивающейся крышкой.

Раствор хранят не более 1 года при комнатной температуре.

10.4 Установление градуировочных характеристик

Градуировочную характеристику устанавливают с помощью программного обеспечения хромато-масс-спектрометра.

Для этого каждый из градуировочных растворов определяемых веществ и свидетелей анализируют дважды в режиме селективного детектирования и (или) полного сканирования при установленных условиях проведения анализа (10.1). В хроматограф вводят не менее пяти градуировочных растворов (для свидетелей достаточно трех) в порядке возрастания массовых концентраций определяемых веществ (таблица 3 и таблица 4). С помощью управляющей программы прибора регистрируют масс-хроматограммы, фиксируют времена удерживания и измеряют площади пиков основного иона каждого определяемого соединения и свидетелей для построения градуировочной характеристики. Подтверждающие ионы служат для идентификации (таблица 5).

Примечание – При обработке несимметричных пиков, очень узких пиков, а также при неполном их разделении из-за наложения и искажения контуров пиков, возрастает ошибка подсчета площадей. В этом случае допускается при построении градуировочной характеристики и для обработки результатов анализа использовать высоты пиков основного иона анализируемого вещества.

Таблица 5 – Масс-спектрометрические характеристики определяемых соединений

Наименование органического соединения	Массовые числа ионов, а.е.м.	
	Основной ион	Подтверждающие ионы
Фенол	94	65 66
2-Метилфенол (о-крезол)	107	108 77
3-Метилфенол (м-крезол)	107	108 77
4-Метилфенол (п-крезол)	107	108 77
о-Этилфенол	107	122 77
п-Этилфенол	107	122 77
2,4-Диметилфенол (2,4-ксиленол)	122	107 121
2,6-Диметилфенол (2,6-ксиленол)	122	107 121
Фенол-d6 (свидетель для фенолов)	99	71
2-Хлорфенол	128	130 64
3-Хлорфенол	128	130 65
4-Хлорфенол	128	130 65
2,4-Дихлорфенол	162	164 98
2,6-Дихлорфенол	162	164 98
2,4,5-Трихлорфенол	196	198 97
2,4,6-Трихлорфенол	196	198 97
2,3,4,6-Тетрахлорфенол	232	131 230
4-Хлор-3-Метилфенол	107	144 142
Пентахлорфенол	266	264 268
2-Хлорфенол-d4 (свидетель для хлорфенолов)	132	134 68

Затем для каждого анализируемого вещества и свидетелей получают относительный градуировочный коэффициент A_i в виде зависимости площади пика от массовой концентрации вещества, который используют при обработке результатов измерений по пункту 12.

Градуировку хроматографа проводят 1 раз в 6 месяцев, а также при смене хроматографической колонки или после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования (времени выхода и/или нестабильности градуировочной характеристики (10.5).

10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят по одному из градуировочных растворов каждого свидетеля при выполнении каждой серии анализов.

Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если полученное значение массовой концентрации свидетеля отличается от аттестованного значения не более чем на 20 %, а время удерживания отклоняется от установленного при градуировке времени удерживания не более чем на 20 с.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение для этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении отклонения результата от градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

Допускается проводить проверку стабильности градуировочной характеристики по результатам одного или нескольких градуировочных растворов фенолов. При выборе перечня показателей принимают во внимание следующие факторы: частота обнаружения в реальных пробах; времена удерживания (желательно: начало, середина и конец хроматограммы). Перечень соединений, по которым проводят контроль, устанавливают в лаборатории.

10.6 Установление поправочного коэффициента, учитывающего потери при пробоподготовке

В связи с тем, что потери при пробоподготовке индивидуальных фенолов сопоставимы (±5 %) с потерями свидетелей, поправочные коэффициенты, учитывающие потери при пробоподготовке, устанавливают по свидетелям – для фенолов – фенол-d6, а для хлорфенолов – хлорфенол-d4 при выполнении анализа каждой пробы.

При отсутствии свидетелей допускается устанавливать поправочные коэффициенты непосредственно по каждому индивидуальному фенолу и в

дальнейшем использовать их при обработке результатов измерений. Процедура установки поправочных коэффициентов приведена в приложении 3.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Подготовка реактивов

Контроль чистоты реактивов осуществляют в соответствии с приложением 2.

11.2 Подготовка аппаратуры

Хромато-масс-спектрометрическую систему выводят на рабочий режим в соответствии с условиями, указанными в 10.1.

11.3 Подготовка пробы

Питьевая и природная воды. 0,5 дм^3 анализируемой пробы воды, содержащей (40 ± 5) мг тиосульфата натрия по 9.2, помещают в мензурку, подкисляют раствором серной кислоты до pH ≤ 3 и добавляют (50 – 60) г хлористого натрия. Содержимое мензурки переносят в делительную воронку вместимостью 1 дм^3. Мензурку обмывают небольшим количеством диэтилового эфира (5 – 10) см^3 и добавляют к пробе в делительную воронку. Затем к пробе добавляют 0,05 см^3 раствора свидетелей с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3 приготовленного по 10.3.2 и 50 см^3 диэтилового эфира. Далее воронку с пробой несколько раз интенсивно встряхивают, открывая периодически кран воронки, чтобы выпустить пары эфира, затем делительную воронку устанавливают в устройство для встряхивания и включают его на 10 минут со скоростью 60-80 встряхиваний в минуту. После остановки делительную воронку оставляют в покое до разделения фаз (приблизительно 15 мин).

Эфирный слой (экстракт) отделяют от водного слоя, пропуская через коническую воронку с безводным натрием сернокислым (высота слоя 2 - 3 см) на дно конусной части воронки следует положить немного ваты и собирают экстракт в коническую колбу вместимостью 50 или 100 см^3. Затем делительную воронку обмывают 5 – 10 см^3 диэтилового эфира и промывают этим эфиром воронку с натрием сернокислым, смыв присоединяют к экстракту.

Экстракт упаривают на песчаной бане при температуре (60 ± 5) °С до объема 2 – 4 см^3. После этого экстракт переносят в мерную пробирку вместимостью 10 см^3, колбу обмывают 1 – 2 см^3 эфира, экстракт и смыв объединяют и упаривают до конечного объема (1,0 ± 0,1) см^3 (нельзя упаривать досуха!) на песчаной бане. Затем экстракт переносят во флакон вместимостью 2 см^3 и герметично закрывают.

Сточная вода. 0,5 дм^3 анализируемой пробы воды помещают в мензурку и проверяют значения pH с помощью индикаторной бумаги (проба должна иметь значение pH ≥ 11). В случае, когда pH < 11, pH доводят до

нужного значения, добавляя раствор гидроокиси натрия. Затем пробу воды переносят в делительную воронку вместимостью 1 $дм^3$, добавляют 25 $см^3$ гексана, устанавливают в устройство для встряхивания и включают его на 10 минут со скоростью 60-80 встряхиваний в минуту, затем содержимому дают отстояться для разделения слоев, отделяют гексановый экстракт и отбрасывают его.

К водной части добавляют (50 – 60) г хлористого натрия (до насыщения раствора) и подкисляют раствором серной кислоты до $pH \leq 3$, проверяя значение pH по индикаторной бумаге. Затем вносят 0,05 $см^3$ раствора свидетелей с массовой концентрацией 0,01 $мг/см^3$ (10.3.2). Полученный раствор экстрагируют 50 $см^3$ диэтилового эфира в течение 10 минут со скоростью 60-80 встряхиваний в мин. Эфирный экстракт собирают в химический стакан вместимостью 150 $см^3$ и добавляют небольшими порциями безводный натрий сернокислый при перемешивании до осветления экстракта. Экстракт фильтруют через воронку с натрием сернокислым (высота слоя 2 – 3 см), предварительно смоченным диэтиловым эфиром, на дно конусной части воронки следует положить немного ваты и собирают в коническую колбу вместимостью 50 – 100 $см^3$. Воронку с сернокислым натрием промывают 5 – 10 $см^3$ диэтилового эфира, смыв присоединяют к экстракту.

После этого экстракт упаривают на песчаной бане при температуре (60 ± 5) °С до объема 2 – 4 $см^3$, переносят в мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$, колбу обмывают 1 – 2 $см^3$ диэтилового эфира, экстракт и смыв объединяют и упаривают до конечного объема (1,0 ± 0,1) $см^3$ (нельзя упаривать досуха!) на песчаной бане. Затем экстракт переносят во флакон вместимостью 2 $см^3$ и герметично закрывают.

Примечание – При отсутствии диэтилового эфира в качестве экстрагента можно использовать хлористый метилен для любых типов вод;

- при ручном способе подготовки пробы экстракцию проводят трижды порциями по 50 $см^3$, встряхивая делительную воронку в течение 5 минут.

11.4 Выполнение измерений

Полученные экстракты анализируют в тот же день. В случае невозможности немедленного проведения анализа экстракты хранят в герметично закрытых флаконах в морозильной камере при температуре минус (18 – 24) °С не более 12 суток. Экстракты перед анализом необходимо выдержать при комнатной температуре не менее 20 минут.

Качественный анализ фенолов в пробах неизвестного состава проводят в режиме полного сканирования, сравнивая масс-спектры всех хроматографических пиков с библиотечными. Если масс-спектр неизвестного компонента имеет коэффициент совпадения с одним из библиотечных спектров от 70 % и выше, компонент идентифицируют как соединение, приведенное в библиотеке масс-спектров.

Примечание – В случае когда библиотека выдает два или несколько веществ с близкими значениями коэффициентов совпадения:

- визуально сравнивают масс-спектры определяемого компонента с каждым из библиотечных и выбирают наиболее похожий;
- при одинаковых масс-спектрах определяемого компонента и нескольких библиотечных (например, у изомеров) используют альтернативные аналитические методы: масс-спектрометрия высокого разрешения, спектрометрия ЯМР и др.

Количественный анализ осуществляют в режиме селективного детектирования. Проводят идентификацию, соблюдая следующие правила:

- относительная интенсивность трех характеристичных ионов (основного и двух подтверждающих по таблице 5) на масс-хроматограмме не должна отличаться более чем на 30 % от относительной интенсивности этих ионов в справочном масс-спектре. Справочный масс-спектр может быть получен анализом градуировочного раствора на ГХ/МС-системе или взят из справочной библиотеки;
- время удерживания не должно отличаться от установленного при градуировке (10.4) более чем на 20 с.

На каждой масс-хроматограмме измеряют площади (высоты) пиков основного иона каждого анализируемого соединения и свидетелей. Результаты измерений обрабатывают в соответствии с пунктом 12.

При завышении интенсивности пика основного иона на масс-хроматограмме в связи с присутствием другого компонента пробы с близким временем удерживания рекомендуется в этом случае вести расчет по подтверждающим характеристическим ионам, избегая, таким образом, перекрываний.

В случае, когда концентрация определяемого вещества в экстракте превышает максимальную концентрацию шкалы градуировочного раствора, экстракт следует разбавить растворителем и провести измерение концентрации повторно. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений массовых концентраций фенолов и свидетелей выполняют с помощью управляющей программы в соответствии с градуировочными характеристиками с учетом концентрирования и потерь при пробоподготовке и предварительного разбавления экстракта по формуле

$$X_i = \frac{S_i \cdot V_э \cdot K_р}{A_i \cdot K_{св} \cdot V_а},$$

где:

X_i – массовая концентрация определяемого соединения в пробе, мг/дм^3;

S_i – площадь пика основного иона определяемого соединения в анализируемом экстракте, мВ*с;

$V_э$ – объем экстракта, см^3;

A_i – относительный градуировочный коэффициент определяемого *i-го* соединения, мВ*с*см^3/мг (10.4.);

V_a – объем анализируемой пробы воды, дм^3;

$K_{св}$ – поправочный коэффициент свидетелей, учитывающий потери при пробоподготовке, рассчитанный по формуле

$$K_{св} = \frac{X_{св}}{C_{св}},$$

$X_{св}$ – измеренное значение массовой концентрации свидетеля в пробе, мг/дм^3;

$C_{св}$ – аттестованное значение массовой концентрации свидетеля в растворе (10.3.2), мг/дм^3;

$K_р$ – коэффициент разбавления, рассчитанный по формуле

$$K_р = \frac{V_э}{V_{аэ}},$$

где:

$V_{аэ}$ – объем аликвоты экстракта, взятый для разбавления, см^3.

Полученные результаты анализа фенолов считают удовлетворительными в случае, если полученные значения массовых концентраций свидетелей с учетом поправочного коэффициента $K_{св}$ отличаются от аттестованных не более чем на 30 %. Если это условие не выполняется, анализ пробы воды повторяют (начиная с 11.3), используя вторую порцию пробы воды.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты количественного анализа в протоколах анализов представляют в виде:

$$X_i \pm \Delta;\ мг/дм^3 \qquad (P=0,95),$$

где $\Delta = \delta \times 0,01 \times X$ - значение характеристики погрешности.

δ – значение показателя точности (таблица 2).

Результаты измерений при занесении в протокол анализа округляют с точностью до:

при массовой концентрации:

от 0,0001 по 0,001 мг/дм^3	0,00001 мг/дм^3
свыше 0,001 по 0,01 мг/дм^3	0,0001 мг/дм^3
свыше 0,01 по 0,1 мг/дм^3	0,001 мг/дм^3
свыше 0,1 мг/дм^3	0,01 мг/дм^3.

14 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1 При получении двух результатов измерений (X_1, X_2) в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200\frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \le r$$

Значения пределов повторяемости (r) приведены в таблице 6.

14.2 При получении результатов измерений в двух лабораториях ($X_{лаб1}$, $X_{лаб2}$) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200\frac{|X_{лаб1} - X_{лаб2}|}{X_{лаб1} + X_{лаб2}} \le R$$

Значения пределов воспроизводимости (R) приведены в таблице 6.

Т а б л и ц а 6 – Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений фенолов

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (при n=2 и P=0,95), R, %
Питьевые и природные воды (фенолы и хлорфенолы)		
от 0,0001 до 0,001 вкл.	62	70
св. 0,001 до 0,01 вкл.	48	56
св. 0,01 до 0,1 вкл	22	28
Сточные воды (фенолы и хлорфенолы)		
от 0,001 до 0,01 вкл.	48	56
св. 0,01 до 0,1 вкл.	22	28
Питьевые, природные и сточные воды (свидетели)		
от 0,0005 до 0,001 вкл	56	64
св. 0,001 до 0,002 вкл.	39	42

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 Контроль точности результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль стабильности результатов измерений путем контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и погрешности в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6). Образец для контроля готовят с использованием ГСО или вещества гарантированной чистоты и дистиллированной воды, в которую предварительно добавляют тиосульфат

натрия. Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

- оперативный контроль процедуры измерения путем оценки погрешности, например, с использованием образцов для контроля (15.2).

15.2 Оперативный контроль процедуры измерений с применением образцов для контроля

В качестве образцов для контроля используют специально приготовленные растворы в дистиллированной воде с использованием ГСО и с добавлением тиосульфата натрия (80 ± 10) мг/дм^3.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K_l).

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_{кл} = |X_l - C_l|,$$

где X_l – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в образце для контроля;

C_l – аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля.

Норматив контроля K_l рассчитывают по формуле

$$K_l = \Delta_{лл},$$

где $\Delta_{лл}$ – характеристика погрешности аттестованного значения определяемого компонента в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики.

Примечание – На первом этапе проведения контроля после внедрения методики допускается считать $\Delta_{лл} = 0{,}84\,\Delta_l$, где Δ_l – приписанная характеристика погрешности методики, которую рассчитывают по формуле

$$\Delta_l = 0{,}01 \times C_l \times \delta$$

Значения δ приведены в таблице 2.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_{кл} \le K_l$$

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

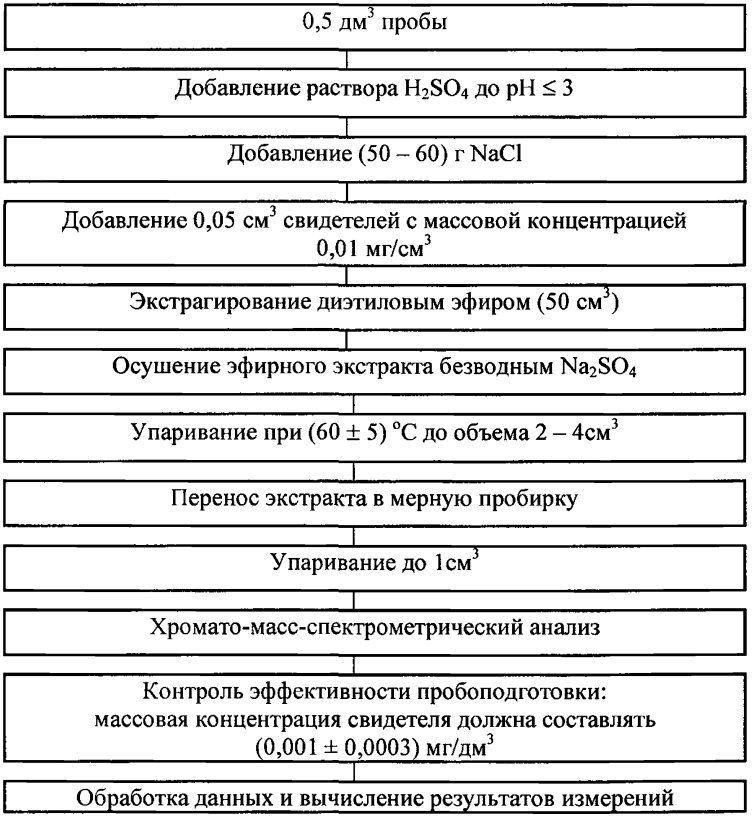
Процедуру контроля стабильности показателей качества результатов анализа (повторяемости внутрилабораторной прецизионности и

погрешности) проводят в соответствии с порядком, установленным в лаборатории.

Рекомендуется контроль стабильности результатов измерений, полученных по данной методике, проводить на основании результатов измерения массовой концентрации свидетеля, добавляемого в пробу.

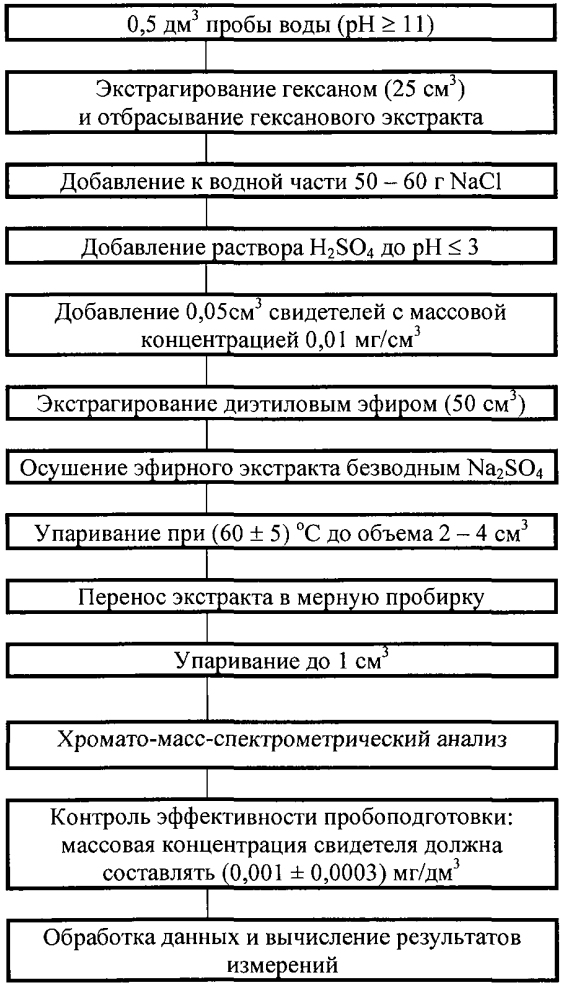
ПРИЛОЖЕНИЕ 1А

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА ПИТЬЕВОЙ И ПРИРОДНОЙ ВОДЫ



ПРИЛОЖЕНИЕ 1Б

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА СТОЧНОЙ ВОДЫ



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

КОНТРОЛЬ ЧИСТОТЫ РЕАКТИВОВ

Для проверки чистоты каждой новой партии гексана в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 25 $см^3$ гексана и упаривают до объема 2 – 4 $см^3$ на песчаной бане при температуре (60 ± 5) °С в токе воздуха. Остаток экстракта переносят в мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$ и упаривают до конечного объема (1,0 ± 0,1) $см^3$. Полученный экстракт анализируют в условиях хроматографирования пробы. Гексан считают пригодным при отсутствии на масс-хроматограмме пиков, мешающих определению фенолов.

Примечание – В случае необходимости дополнительной очистки гексана в лаборатории гексан перегоняют с помощью установки (5.1.18), отбрасывая первую и последнюю порции отгона.

Для проверки чистоты натрия сернокислого 50 $см^3$ диэтилового эфира пропускают через коническую воронку с безводным натрием сернокислым (высота слоя 2 – 3 см), на дно конусной части воронки следует положить немного ваты, и упаривают до объема 2 – 4 $см^3$ на песчаной бане при температуре (60 ± 5)°С. Остаток экстракта переносят в мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$ и упаривают до конечного объема (1,0 ± 0,1) $см^3$. Полученный экстракт анализируют в условиях хроматографирования пробы. Натрий сернокислый считают пригодным при отсутствии на масс-хроматограмме пиков, мешающих определению фенолов.

Для проверки чистоты диэтилового эфира 50 $см^3$ диэтилового эфира упаривают до объема 2 – 4 $см^3$ на песчаной бане при температуре (60 ± 5)°С. Остаток экстракта переносят в мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$ и упаривают до конечного объема (1,0 ± 0,1) $см^3$. Полученный экстракт анализируют в условиях хроматографирования пробы. Диэтиловый эфир считают пригодным при отсутствии на масс-хроматограмме пиков, мешающих определению фенолов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

УСТАНОВЛЕНИЕ ПОПРАВОЧНОГО КОЭФФИЦИЕНТА, УЧИТЫВАЮЩЕГО ПОТЕРИ ПРИ ПРОБОПОДГОТОВКЕ

Образцы для установления поправочного коэффициента, учитывающего потери при пробоподготовке (далее – образцы), представляют собой водные растворы фенолов и хлорфенолов, аттестованные по процедуре приготовления. Образцы готовят с использованием специально приготовленных проверочных растворов фенолов и хлорфенолов в органическом растворителе и рабочей пробы питьевой (природной или сточной воды), не содержащей определяемые вещества.

Для приготовления проверочных растворов используют стандартные образцы или вещества гарантированной чистоты. Важно для приготовления проверочных растворов использовать хорошо растворимый в воде растворитель, например, метанол или ацетон.

Перед приготовлением образцов проводят анализ «холостой пробы»: 0,5 $дм^3$ пробы воды, которую планируют использовать для приготовления образцов, подвергают процедуре подготовки пробы по методике и выполняют измерения. По полученной масс-хроматограмме рассчитывают фоновое значение массовой концентрации определяемого вещества. Полученное значение не должно превышать 30% нижнего предела определения вещества. При невыполнении данного условия для приготовления образцов отбирают и проверяют другую пробу воды.

Для определения поправочных коэффициентов во всем диапазоне измерений готовят образцы с содержанием каждого фенола и хлорфенола вблизи нижней, верхней границ и середины диапазона измерений (например, для фенолов: 0,0001 – 0,0010 – 0,1000 мг/$дм^3$). Для каждой выбранной точки диапазона измерений готовят не менее 7 образцов.

Приготовленные образцы подвергают процедуре пробоподготовки. Полученный экстракт анализируют и определяют массовую концентрацию каждого определяемого вещества в образце. Затем вычисляют поправочный коэффициент K_{mi}, учитывающий потери при пробоподготовке, как отношение измеренного значения массовой концентрации каждого фенола или хлорфенола в образце к аттестованному значению массовой концентрации этого вещества в образце по формуле

$$K_{mi} = \frac{X_i}{C_i} \quad ,$$

где X_i – измеренное значение массовой концентрации определяемого вещества в *i*-ом образце, мг/$дм^3$;

C_i – аттестованное значение массовой концентрации определяемого вещества в *i*-ом образце, мг/$дм^3$;

Далее рассчитывают усредненный поправочный коэффициент K_{incp} для каждого определяемого вещества во всем диапазоне измерений как среднее арифметическое значение полученных коэффициентов K_{ni} по формуле

$$K_{incp} = \frac{\sum_{i=1}^{n} K_{ni}}{n},$$

Поправочный коэффициент используют при обработке результатов измерений.

Поправочный коэффициент обязательно устанавливают при внедрении методики.

Поправочный коэффициент проверяют при смене оператора, осуществляющего пробоподготовку. При получении удовлетворительных результатов контроля используют ранее установленный K_{incp}. В случае получения отрицательных результатов контроля K_{incp} устанавливают заново.

УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «Сертимет»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16374-197-01.00076-2012

Методика измерений массовых концентраций фенолов и хлорфенолов в питьевых, природных и сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии,

разработанная ЗАО «РОСА», 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7 стр. 35,

предназначенная для измерений показателей состава питьевых, природных и сточных вод,

и регламентированная в документе НДП 30.1:2:3.117-2012 «Методика измерений массовых концентраций фенолов и хлорфенолов в питьевых, природных и сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии», утвержденный в 2012 г., на 24 листах.

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований и метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики методики измерений на 2 листах.

Дата выдачи свидетельства 15 августа 2012 г.

Метрологическая аттестация методики измерений проведена Центром метрологии и сертификации «Сертимет» Уральского отделения Российской академии наук (Аттестат аккредитации в Реестре аккредитованных метрологических служб № 01.00076).

Руководитель Центра «Сертимет»УрО РАН,
эксперт-метролог СДСЭМ Л.А.Игнатенкова



Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел./факс (343) 362-33-97

СертиМет

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16374-197-01.00076-2012
об аттестации методики измерений
массовых концентраций фенолов и хлорфенолов в питьевых, природных и сточных водах
методом хромато-масс-спектрометрии
на 2 листах
(обязательное)

Наименования определяемых компонентов и диапазоны измерений приведены в таблице 1, показатели точности измерений приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Диапазоны измерений, наименования определяемых компонентов

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/дм^3	
	Питьевые, природные воды	Сточные воды
Фенолы:	От 0,0001 до 0,1 включ.	От 0,001 до 0,1 включ.
Фенол		
2-Метилфенол (о-Крезол)		
3-Метилфенол (м-Крезол)		
4-Метилфенол (п-Крезол)		
о-Этилфенол		
п-Этилфенол		
2,4-Диметилфенол (2,4-Ксиленол)		
2,6-Диметилфенол (2,6-Ксиленол)		
Хлорфенолы:	От 0,0001 до 0,1 включ.	От 0,001 до 0,1 включ.
2-Хлорфенол		
3-Хлорфенол		
4-Хлорфенол		
2,4-Дихлорфенол		
2,6-Дихлорфенол		
2,4,5-Трихлорфенол		
2,4,6-Трихлорфенол		
2,3,4,6-Тетрахлорфенол		
4-Хлор-3-Метилфенол		
Пентахлорфенол		
Свидетели:	От 0,0005 до 0,002 включ.	От 0,0005 до 0,002 включ.
Фенол-d6 (для фенолов)		
2-Хлорфенол-d4 (для хлорфенолов)		

Руководитель Центра «Сертимет»УрО РАН,
эксперт-метролог СДСЭМ Л.А. Игнатенкова

СертиМет

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 88-16374-197-01.00076-2012

об аттестации методики измерений

массовых концентраций фенолов и хлорфенолов в питьевых, природных и сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии

на 2 листах

(обязательное)

Т а б л и ц а 2 – Диапазон измерений, показатели точности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатели прецизионности (относительные значения), %				Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), ± δ, %
	стандартное отклонение повторяемости, σ_r	стандартное отклонение воспроизводимости, σ_R	предел повторяемости, r	предел воспроизводимости, R	
Питьевые и природные воды (фенолы и хлорфенолы)					
От 0,0001 до 0,001включ.	22	25	62	70	48
Св. 0,001 до 0,01 включ.	17	20	48	56	35
Св. 0,01 до 0,1 включ.	8	10	22	28	20
Сточные воды (фенолы и хлорфенолы)					
От 0,001 до 0,01 включ.	17	20	48	56	40
Св. 0,01 до 0,1 включ.	8	10	22	28	20
Питьевые, природные и сточные воды (свидетели)					
От 0,0005 до 0,001 включ.	20	23	56	64	46
Св. 0,001 до 0,002 включ.	14	15	39	42	30

Руководитель Центра «Сертимет»УрО РАН,
эксперт-метролог СДСЭМ Л.А. Игнатенкова

СертиМет

gost.e-ecolog.ru