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

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ЗАО «РОСА»



А.В. ЧАМАЕВ

"30" декабря 2011 г.

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

НДП 30.1.2.3.68-2009

Москва
Издание 2011 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

1 Взамен документа НДП 30.1:2:3.68-2009 (издание 2010 г.)

2 Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

3 Допускается 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. На такие изменения не распространяется действие пункта 6.9 ГОСТ Р 8.563-2009.

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

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру: ФР.1.31.2001.00368

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику качественного и количественного химического анализа проб питьевых (в том числе расфасованных в емкости), природных (в том числе поверхностных и подземных источников водоснабжения) и сточных вод (в том числе очищенных и ливневых) с целью измерения массовых концентраций органических соединений средней летучести.

Примечание – Органические соединения условно делятся на две группы. Отнесение тех или иных соединений к группе летучих веществ или группе веществ средней летучести (полулетучие) основывается на газохроматографических данных. Соединения считаются летучими, если их можно анализировать методом стриппинга с промежуточным концентрированием в ловушке (метод P&T). Если продувка менее эффективна вследствие низкого давления паров определяемых органических веществ, то вещества причисляют к группе средней летучести. В соответствии с этим принципом нижеуказанные органические соединения относятся к группе соединений средней летучести.

Перечень определяемых соединений и диапазоны измеряемых массовых концентраций представлены в таблице 1.

Качественное определение проводится в диапазоне масс от 35 до 500 а.е.м.

Блок-схема анализа, предельно допустимые концентрации и дополнительные сведения об определяемых соединениях приведены в Приложениях 1–3.

Таблица 1 - Перечень и диапазоны измерения определяемых органических соединений

Номер	Наименование органического соединения	Диапазоны измерений мг/дм^3
1	Анилин	0,0002 – 0,2
2	Бензотиазол	0,00005 – 0,001
3	Гексахлорбутадиен	0,0002 – 0,2
4	Гексахлорциклопентадиен	0,0002 – 0,2
5	Гексахлорэтан	0,0002 – 0,2
6	Геосмин	0,000002 – 0,001
7	Деканаль	0,0002 – 0,2
8	2,4-Динитротолуол	0,0002 – 0,2
9	2,4-Динитрофенол	0,01 – 1,0
10	1,2-Дихлорбензол	0,0002 – 0,2
11	1,3-Дихлорбензол	0,0002 – 0,2

Номер	Наименование органического соединения	Диапазоны измерений мг/дм^3
12	1,4-Дихлорбензол	0,0002 – 0,2
13	Дихлорбензолы (сумма)	0,0002 – 0,2
14	2-Метилизоборнеол	0,000002 – 0,001
15	2-Метилпентенон	0,0002 – 0,2
16	Нитробензол	0,0002 – 0,2
17	N-Нитрозодифениламин	0,0002 – 0,2
18	2-Нитрофенол	0,001 – 0,2
19	4-Нитрофенол	0,01 – 1,0
20	1,2,3-Трихлорбензол	0,0002 – 0,2
21	1,2,4-Трихлорбензол	0,0002 – 0,2
22	1,3,5-Трихлорбензол	0,0002 – 0,2
23	Трихлорбензолы (сумма)	0,0002 – 0,2
24	2-Хлорнафталин	0,0002 – 0,2
25	Хлорофос	0,0001 – 0,1
26	Бутилбензилфталат	0,0002 – 1,0
27	Дибутилфталат	0,0002 – 1,0
28	Диизобутилфталат	0,0002 – 3,0
29	Диметилфталат	0,0002 – 0,2
30	Диоктилфталат	0,0002 – 3,0
31	Диэтилфталат	0,0002 – 3,0
32	Ди(2-этилгексил)фталат	0,0002 – 0,2
33	Фталаты (сумма)	0,0002 – 3,0

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 5556-81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия.

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

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

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

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

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

ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб.

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

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

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

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

ГОСТ 14262-78 Реактивы. Кислота серная особой чистоты. Технические условия.

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

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

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

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

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

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

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

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

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. Приписанные погрешности измерений не превышают нормы погрешностей, установленных 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), $\pm\delta$, %
Анилин			
от 0,0002 до 0,001 вкл.	14	20	42
св. 0,001 до 0,2 вкл.	9	12	25
Бензотиазол			
от 0,00005 до 0,0001 вкл.	21	30	60
св. 0,0001 до 0,001 вкл.	15	21	42
Бутилбензилфталат			
от 0,0002 до 0,01 вкл.	30	35	70
св. 0,01 до 0,1 вкл.	20	25	50
св. 0,1 до 1 вкл.	12	14	29
Гексахлорбутадиен			
от 0,0002 до 0,001 вкл.	13	19	39
св. 0,001 до 0,01 вкл.	11	15	31
св. 0,01 до 0,2 вкл.	10	13	27
Гексахлорциклопентадиен			
от 0,0002 до 0,001 вкл.	13	18	37
св. 0,001 до 0,01 вкл.	11	15	31
св. 0,01 до 0,2 вкл.	8	11	23
Гексахлорэтан			
от 0,0002 до 0,001 вкл.	13	19	39
св. 0,001 до 0,01 вкл.	11	15	31
св. 0,01 до 0,2 вкл.	10	13	27
Геосмин			
от 0,000002 до 0,0001 вкл.	21	30	60
св. 0,0001 до 0,001 вкл.	15	21	42
Деканаль			
от 0,0002 до 0,001 вкл.	17	20,5	41
св. 0,001 до 0,01 вкл.	13	18	36
св. 0,01 до 0,2 вкл.	8	12,5	25
Дибутилфталат			
от 0,0002 до 0,01 вкл.	21	30	60
св. 0,01 до 0,1 вкл.	17	25,5	51
св. 0,1 до 1 вкл.	10	14,5	29
Диизобутилфталат			
от 0,0002 до 0,01 вкл.	25	35	70
св. 0,01 до 0,1 вкл.	18	26	52
св. 0,1 до 3 вкл.	11	15	30
Диметилфталат			
от 0,0002 до 0,001 вкл.	12	18	37
св. 0,001 до 0,01 вкл.	10	14	29
св. 0,01 до 0,2 вкл.	8	11	23

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), $\pm\delta$, %
2,4-Динитротолуол			
от 0,0002 до 0,001 вкл.	13	19	40
св. 0,001 до 0,01 вкл.	12	17	36
св. 0,01 до 0,2 вкл.	8	11	24
1,2-Дихлорбензол			
от 0,0002 до 0,01 вкл.	13	19	39
св. 0,01 до 0,2 вкл.	9	12	25
1,3-Дихлорбензол			
от 0,0002 до 0,01 вкл.	13	20	40
св. 0,01 до 0,2 вкл.	11	12	25
1,4-Дихлорбензол			
от 0,0002 до 0,01 вкл.	12	20	40
св. 0,01 до 0,2 вкл.	11	13	26
Дихлорбензолы (сумма)			
от 0,0002 до 0,01 вкл.	15	20	40
св. 0,01 до 0,2 вкл.	10	13	26
Диоктилфталат			
от 0,0002 до 0,001 вкл.	21	30	60
св. 0,001 до 0,1 вкл.	17	20,5	41
св. 0,1 до 3 вкл.	10	14,5	29
Ди(2-этилгексил)фталат			
от 0,0002 до 0,001 вкл.	16	23	46
св. 0,001 до 0,01 вкл.	12	18	36
св. 0,01 до 0,2 вкл.	8	12	25
Диэтилфталат			
от 0,0002 до 0,001 вкл.	21	30	60
св. 0,001 до 0,01 вкл.	13	18	36
св. 0,01 до 3,0 вкл.	10	15	30
2-Метилизоборнеол			
от 0,000002 до 0,0001 вкл.	21	30	60
св. 0,0001 до 0,001 вкл.	17	25	50
2-Метилпентенон			
от 0,0002 до 0,001 вкл.	16	24	49
св. 0,001 до 0,01 вкл.	12	18	36
св. 0,01 до 0,2 вкл.	8	12	25
Нитробензол			
от 0,0002 до 0,001 вкл.	13	19	40
св. 0,001 до 0,01 вкл.	12	17	35
св. 0,01 до 0,2 вкл.	8	11	23
N-Нитрозодифениламин			
от 0,0002 до 0,01 вкл.	13	19	40
св. 0,01 до 0,2 вкл.	10	14	28
2-Нитрофенол			
от 0,001 до 0,01 вкл.	12	17	35
св. 0,01 до 0,2 вкл.	8	11	23

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), $\pm\delta$, %
1,2,3-Трихлорбензол			
от 0,0002 до 0,01 вкл.	12	18	36
св. 0,01 до 0,2 вкл.	8	11	21
1,2,4-Трихлорбензол			
от 0,0002 до 0,01 вкл.	13	18	36
св. 0,01 до 0,2 вкл.	8	10	21
1,3,5-Трихлорбензол			
от 0,0002 до 0,01 вкл.	13	19	37
св. 0,01 до 0,2 вкл.	9	11	21
Трихлорбензолы (сумма)			
от 0,0002 до 0,01 вкл.	15	18	36
св. 0,01 до 0,2 вкл.	8	11	21
2-Хлорнафталин			
от 0,0002 до 0,001 вкл.	13	19	39
св. 0,001 до 0,01 вкл.	11	16	33
св. 0,01 до 0,2 вкл.	8	11	23
Фталаты (сумма)			
от 0,0002 до 0,001 вкл.	12	24	48
св. 0,001 до 0,01 вкл.	10	20	40
св. 0,01 до 3,0 вкл.	7	14	28
Нафталин d8 (свидетель)			
от 0,0002 до 0,001 вкл.	12	24	48
св. 0,001 до 0,01 вкл.	8	17	34
Хлорофос			
от 0,0001 до 0,001 вкл.	20	28	57
св. 0,001 до 0,025 вкл.	14	18	36
св. 0,025 до 0,1 вкл.	10	15	30
4-Нитрофенол (питьевые воды)			
от 0,01 до 0,1 вкл.	7	15	30
св. 0,1 до 1 вкл.	5	10,5	21
4-Нитрофенол (природные и сточные воды)			
от 0,01 до 1 вкл.	9	17,5	35
2,4-Динитрофенол (питьевые воды)			
от 0,01 до 0,1 вкл.	7	15	30
св. 0,1 до 1 вкл.	5	10,5	21
2,4-Динитрофенол (природные и сточные воды)			
от 0,01 до 0,1 вкл.	10	20	40
св. 0,1 до 1 вкл.	7	14	28
Примечание – Показатель точности измерений соответствует расширенной неопределенности.			

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Определение основано на экстракции органических веществ из пробы хлористым метиленом и газохроматографическом анализе экстракта с использованием масс-селективного детектора с последующей идентификацией и определением массовых концентраций индивидуальных веществ по установленной градуировочной характеристике.

Примечание – Данная методика разработана на основе методики EPA 625, которая предназначена для определения органических веществ, относящихся к группе соединений средней летучести (полициклических ароматических углеводородов, полихлорированных бифенилов, хлорорганических пестицидов, фталатов, фенолов и др.).

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 2000 29/32 по ГОСТ 25336.

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

5.1.5 Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или воды для лабораторного анализа степени чистоты 2 по ГОСТ Р 52501 (далее вода дистиллированная).

5.1.6 Колбы конические с притертыми пробками вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 25336.

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

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

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

5.1.10 Мензурки вместимостью 100 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

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

5.1.12 Органические вещества: анилин, бензотиазол, бутилбензилфталат, гексахлорбутадиен, гексахлорциклопентадиен, гексахлорэтан, геосмин, деканаль, диметилфталат, диэтилфталат, диоктилфталат, дибутилфталат, диизобутилфталат, 2,4-динитротолуол, 2,4-динитрофенол, 1,2-дихлорбензол, 1,3-дихлорбензол, 1,4-дихлорбензол, ди(2-этилгексил)фталат, 2-метилизоборнеол, 2-метилпентенон, нафталин-d8, нитробензол, N-нитрозодифениламин, 2-нитрофенол, 4-нитрофенол, 1,2,3-трихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, 1,3,5-трихлорбензол, 2-хлорнафталин и хлорофос гарантированной чистоты или ГСО с содержанием основного вещества не менее 98 % или в виде растворов с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5 %, например, фирм «ChemService» (США), «Sigma» (США), «Dr. Ehrenstorfer» (Германия) или любой другой.

Нафталин-d8 используется в качестве свидетеля для контроля полноты извлечения определяемых веществ на различных стадиях подготовки пробы и выполнения измерений, допускается применение других свидетелей.

5.1.13 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.

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

5.1.15 Принтер любой.

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

5.1.17 Установка для перегонки органического растворителя (хлористого метилена), состоящая из круглодонной колбы, дефлегматора, прямого холодильника, приемной колбы, алонжа и водяной бани или колбонагревателя с температурой нагрева от 40 до 100 °С, снабженных регулятором температуры.

5.1.18 Устройство для встряхивания емкостей с жидкостью любого типа, например, шюттель-аппарат на 3 места для делительных воронок вместимостью 2000 $см^3$ фирмы «Agitelec» (Франция).

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

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

5.1.21 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 определяемые соединения на отдельные компоненты.

- Устройство для автоматического отбора и ввода проб, например, Agilent 7683B.

5.1.22 Шкаф сушильный, например, типа СНОЛ 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.

5.2.3 Гелий сжатый по ТУ 51-940.

5.2.4 Кислота серная концентрированная, о.с.ч. по ГОСТ 14262.

5.2.5 Метанол, х. ч. по ГОСТ 6995.

5.2.6 Метилен хлористый (дихлорметан) х.ч. по ТУ 6-09-2662.

5.2.7 Натрий гидроокись, ч. по ГОСТ 4328.

5.2.8 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.

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

5.2.10 Универсальная индикаторная бумага, позволяющая измерять pH в диапазоне от 1 до 12 ед. pH с шагом 1 ед. pH, например, по ТУ 2642-008-11764404-99 или по ТУ 6-09-1181-76.

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 работающих 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
частота переменного тока	(50 ± 1) Гц
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 1,0 дм^3. Рекомендуется отбирать два флакона для обеспечения повторного анализа.

9.2 Пробы воды консервируют на месте отбора тиосульфатом натрия* из расчета (80 ± 5) мг соли на 1 дм^3 пробы воды.

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

Отобранную пробу анализируют в течение суток. Если такой возможности нет, пробу хранят в холодильнике при температуре (2 – 10) °С 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	3 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 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, 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.

10.3.2 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 по каплям при перемешивании добавляют 50 см^3 концентрированной серной кислоты (п. 5.2).

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

Раствор хранят не более 1 года при комнатной температуре.

10.3.3 Растворы свидетеля (нафталина-d8).

Основной градуировочный раствор нафталина-d8 с массовой концентрацией 10 мг/см^3(10 000 мкг/см^3) в метаноле готовят весовым способом или используют аттестованные растворы.

Рабочий раствор свидетеля с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 готовят путем разбавления основного раствора. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3, содержащую 5 – 8 см^3 метанола, микрошприцем вносят 0,1 см^3 основного градуировочного раствора с массовой концентрацией 10 мг/см^3 (10 000 мкг/см^3) и доводят объем раствора до метки метанолом.

Рабочий раствор нафталина-d8 добавляют в каждую пробу перед пробоподготовкой в качестве свидетеля (11.3), а также используют для проверки стабильности градуировочной характеристики по 10.5.

Основной градуировочный раствор и рабочий раствор 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.

Градуировочные растворы свидетеля с массовой концентрацией 0,5–1,0–2,0 мкг/дм^3 готовят из рабочего раствора путем разбавления метанолом.

Рекомендуемый порядок приготовления градуировочных растворов свидетеля представлен в таблице 3.

Таблица 3 - Приготовление градуировочных растворов свидетеля

Номер р-ра	Массовая концентрация вещества в градуировочном растворе, мкг/см^3	Раствор, используемый для разведения		Объем метанола, см^3	Общий объем градуировочного раствора, см^3
		Массовая концентрация вещества в растворе, мкг/см^3	Добавляемый объем раствора, см^3		
1	0,5	100	0,005	0,995	1,0
2	1,0		0,010	0,990	
3	2,0		0,020	0,980	

Примечание – Допускается в качестве свидетеля использовать другое соединение и готовить градуировочные растворы с иной массовой концентрацией и в другом объеме с корректировкой схемы их приготовления.

Градуировочные растворы свидетеля 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.

10.3.4 Градуировочные растворы анилина, бутилбензилфталата, гексахлорбутадиена, гексахлорциклопентадиена, гексахлорэтана, деканаля, диметилфталата, 2,4-динитротолуола, 1,2-дихлорбензола, 1,3-дихлорбензола, 1,4-дихлорбензола, диэтилфталата, диоктилфталата, дибутилфталата, диизобутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата, 2-метилпентенона, нитробензола, N-нитрозодифениламина, 1,2,3-трихлорбензола, 1,2,4-трихлорбензола, 1,3,5-трихлорбензола, 2-хлорнафталина и хлорофоса.

Основные градуировочные растворы определяемых соединений в хлористом метилене с массовой концентрацией каждого вещества 10 мг/см^3 (10 000 мкг/см^3) готовят весовым способом из веществ гарантированной чистоты и/или ГСО или используют в качестве основного раствора готовые аттестованные растворы (5.1.12).

Промежуточный градуировочный раствор смеси определяемых соединений с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 каждого вещества готовят путем разведения основного раствора. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3, содержащую 5 – 8 см^3 хлористого метилена, последовательно микрошприцем вносят по 0,1 см^3 основного градуировочного раствора каждого соединения и доводят объем раствора до метки хлористым метиленом.

Основные и промежуточный градуировочные растворы хранят во флаконах, герметично закрытых пробками с тефлоновыми прокладками в морозильной камере холодильника при температуре минус (18 – 24) °С не

более 6 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Градуировочные растворы с массовой концентрацией 20,0–10,0–5,0–1,0–0,5–0,2–0,1 мкг/см^3 каждого вещества готовят из промежуточного градуировочного раствора и градуировочных растворов № 1 и № 2 путем разбавления хлористым метиленом. Рекомендуемый порядок приготовления градуировочных растворов представлен в таблице 4.

Для приготовления градуировочных растворов по таблице 4 во флакон вместимостью 1,5 – 2 см^3 помещают 1 см^3 растворителя, затем микрошприцем отбирают из этого флакона хлористый метилен в объеме, равном объему раствора, который будет добавляться в этот флакон. Например, для приготовления раствора № 3 с массовой концентрацией 5 мкг/см^3 помещают 1 см^3 хлористого метилена во флакон, отбирают из него 0,05 см^3 растворителя и добавляют в него 0,05 см^3 промежуточного раствора с массовой концентрацией 100 мкг/см^3.

Т а б л и ц а 4 - Приготовление градуировочных растворов

Номер р-ра	Массовая концентрация вещества в градуировочном растворе, мкг/см^3	Раствор, используемый для разведения		Объем хлористого метилена, см^3	Общий объем градуировочного раствора, см^3
		Массовая концентрация, мкг/см^3	Добавляемый объем раствора, см^3		
1	20,0	100	0,20	0,80	1,0
2	10,0	100	0,10	0,90	
3	5,0	100	0,05	0,95	
4	1,0	20	0,05	0,95	
5	0,5	10	0,05	0,95	
6	0,2	10	0,02	0,98	
7	0,1	10	0,01	0,99	

П р и м е ч а н и е – Допускается:

- готовить градуировочные растворы с другой массовой концентрацией и другого объема с корректировкой схемы их приготовления в указанном диапазоне.

- готовить промежуточные и градуировочные растворы каждого соединения отдельно или по подгруппам и использовать их при установлении градуировочных характеристик. Особенно это важно при определении времени выхода индивидуального определяемого вещества.

Градуировочные растворы хранят во флаконах, герметично закрытых пробками с тефлоновыми прокладками в морозильной камере холодильника при температуре минус (18 – 24) °С не более 3 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

10.3.5 Градуировочные растворы бензотиазола, геосмина и 2-метилизоборнеола.

Основной градуировочный раствор бензотиазола в хлористом метилене с массовой концентрацией 10 мг/см^3 (10 000 мкг/см^3) готовят весовым способом. Основными градуировочными растворами геосмина и 2-метилизоборнеола служат аттестованные растворы в метаноле с массовой концентрацией соответственно 2 мг/см^3 (2 000 мкг/см^3) и 10 мг/см^3 (10 000 мкг/см^3) (5.1.12).

Промежуточный градуировочный раствор геосмина, 2-метилизоборнеола и бензотиазола с массовой концентрацией 10 мкг/см^3 готовят путем разведения основных градуировочных растворов. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3, содержащую 5 – 8 см^3 хлористого метилена, последовательно микрошприцем вносят по 0,01 см^3 основных градуировочных растворов 2-метилизоборнеола и бензотиазола, 0,05 см^3 геосмина и доводят объем раствора до метки хлористым метиленом.

Основные и промежуточный градуировочные растворы хранят во флаконах, герметично закрытых пробками с тефлоновыми прокладками в морозильной камере холодильника при температуре минус (18 – 24) °С не более 6 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Градуировочные растворы геосмина, 2-метилизоборнеола и бензотиазола с массовой концентрацией 1,000–0,500–0,200–0,100–0,050–0,010–0,005–0,002 мкг/см^3 готовят из промежуточного градуировочного раствора и градуировочных растворов № 1 и № 4 путем разбавления хлористым метиленом. Рекомендуемый порядок приготовления градуировочных растворов представлен в таблице 5.

Во флакон вместимостью 1,5 – 2 см^3 помещают 1 см^3 хлористого метилена, затем микрошприцем отбирают из этого флакона растворитель в объеме, равном объему раствора, который будет добавляться в этот флакон. Например, для приготовления раствора № 3 с массовой концентрацией 0,2 мкг/см^3 помещают 1 см^3 хлористого метилена во флакон, отбирают из него 0,02 см^3 растворителя и добавляют в него 0,02 см^3 промежуточного раствора с массовой концентрацией 10 мкг/см^3.

Т а б л и ц а 5 - Приготовление градуировочных растворов геосмина, 2- метилизоборнеола и бензотиазола

Номер р-ра	Массовая концентрация градуировочного раствора, мкг/см^3	Раствор, используемый для разведения		Объем хлористого метилена, см^3	Конечный объем градуировочного раствора, см^3
		Массовая концентрация, мкг/см^3	Добавляемый объем, см^3		
1	1,000	10	0,10	0,90	1,0
2	0,500	10	0,05	0,95	
3	0,200	10	0,02	0,98	
4	0,100	1,0	0,10	0,90	
5	0,050	1,0	0,05	0,95	
6	0,010	0,1	0,10	0,90	
7	0,005	0,1	0,05	0,95	
8	0,002	0,1	0,02	0,98	

Примечание – Допускается:

- готовить градуировочные растворы с другой массовой концентрацией и другого объема с корректировкой схемы их приготовления в указанном диапазоне.
- готовить промежуточные и градуировочные растворы каждого соединения отдельно или по подгруппам и использовать их при установлении градуировочных характеристик. Особенно это важно при определении времени выхода индивидуального определяемого вещества.

Градуировочные растворы хранят во флаконах, герметично закрытых пробками с тефлоновыми прокладками в морозильной камере холодильника при температуре минус (18 – 24) °С не более 3 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

10.3.6 Градировочные растворы 2-нитрофенола, 4-нитрофенола, 2,4-динитрофенола.

Основные градуировочные растворы определяемых соединений в хлористом метилене с массовой концентрацией каждого вещества 10 мг/см^3 (10 000 мкг/см^3) готовят весовым способом из веществ гарантированной чистоты и/или ГСО, или используют в качестве основного раствора готовые аттестованные растворы (5.1.12).

Промежуточный градуировочный раствор смеси 3-х нитрофенолов: 2,4-динитрофенола и 4-нитрофенола с массовой концентрацией 1 мг/см^3 (1000 мкг/см^3) и 2-нитрофенола с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 (100 мкг/см^3) готовят путем разведения основных градуировочных растворов. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3, содержащую 5 – 8 см^3 хлористого метилена, последовательно микрошприцем вносят по 1 см^3 основных градуировочных растворов 2,4-динитрофенола и 4-нитрофенола, 0,1 см^3 2-нитрофенола и доводят объем раствора до метки хлористым метиленом.

Основные и промежуточный градуировочные растворы хранят во флаконах, герметично закрытых пробками с тефлоновыми прокладками в морозильной камере холодильника при температуре минус (18 – 24) °С не более 6 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Градуировочные растворы смеси нитрофенолов с массовой концентрацией 2-нитрофенола 10,0–5,0–1,0–0,5–0,2 мкг/см^3, 2,4-динитрофенола и 4-нитрофенола 100–50–10–5–2 мкг/см^3 готовят из промежуточного градуировочного раствора и градуировочного раствора № 1 путем разведения растворителем. Рекомендуемый порядок приготовления градуировочных растворов представлен в таблице 6.

Во флакон вместимостью 1,5 – 2 см^3 помещают 1 см^3 хлористого метилена, затем микрошприцем отбирают из этого флакона растворитель в объеме, равном объему раствора, который будет добавляться в этот флакон. Например, для приготовления раствора № 3 смеси 3-х нитрофенолов с массовой концентрацией 1 мкг/см^3 2-нитрофенола; 10 мкг/см^3 2,4-динитрофенола и 10 мкг/см^3 4-нитрофенола помещают 1 см^3 хлористого метилена во флакон, отбирают из него 0,01 см^3 растворителя и добавляют в него 0,01 см^3 промежуточного раствора смеси 3-х нитрофенолов.

Т а б л и ц а 6 - Приготовление градуировочных растворов 2-нитрофенола, 4-нитрофенола, 2,4-динитрофенола

Номер р-ра	Массовая концентрация градуировочного раствора, мкг/см^3		Раствор, используемый для разведения		Объем хлористого метилена, см^3	Конечный объем градуировочного раствора, см^3
	2-нитрофенол	2,4-динитрофенол и 4-нитрофенол	Номер раствора	Добавляемый объем, см^3		
1	10,0	по 100	Промежуточный раствор	0,10	0,90	1,0
2	5,0	по 50		0,05	0,95	
3	1,0	по 10		0,01	0,99	
4	0,5	по 5	Раствор № 1	0,05	0,95	
5	0,2	по 2		0,02	0,98	

Примечание – Допускается:

- готовить градуировочные растворы с другой массовой концентрацией и в другом объеме с корректировкой схемы их приготовления в указанном диапазоне.
- готовить промежуточные и градуировочные растворы каждого соединения отдельно или по подгруппам и использовать их при установлении градуировочных характеристик.

Градуировочные растворы хранят во флаконах, герметично закрытых пробками с тефлоновыми прокладками в морозильной камере холодильника

при температуре минус (18 – 24) °С не более 3 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

10.4 Установление градуировочных характеристик

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

Для этого каждый из градуировочных растворов определяемых веществ и свидетеля анализируют дважды в режиме селективного детектирования и (или) полного сканирования при установленных условиях проведения анализа по 10.1. В хроматограф вводят не менее пяти градуировочных растворов в порядке возрастания массовых концентраций определяемых веществ и не менее трех градуировочных растворов свидетеля в таком же порядке. С помощью управляющей программы прибора регистрируют масс-хроматограммы, фиксируют времена удерживания и измеряют площади пиков основного иона анализируемого вещества для построения градуировочной характеристики. Подтверждающие ионы используют для идентификации (таблица 7).

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 при построении градуировочной характеристики и для обработки результатов анализа допускается использовать высоты пиков основного иона анализируемого вещества.

Затем для каждого анализируемого вещества и свидетеля на приборе получают относительный градуировочный коэффициент A_i в виде зависимости площади пика соединения от его массовой концентрации, 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 удерживания и/или нестабильность градуировочной характеристики (10.5).

10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное 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 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 по результатам одного или нескольких градуировочных растворов определяемых веществ. 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

Образцы для установления поправочного коэффициента, учитывающего потери при пробоподготовке, готовят с использованием дистиллированной воды и аттестованных растворов определяемых органических веществ (таблица 1) и свидетеля (нафталина-d8).

Важно при установлении поправочного коэффициента для приготовления аттестованных растворов использовать хорошо растворимый в воде растворитель, например, метанол или ацетон.

Также проверяют чистоту хлористого метилена по 11.1 и проводят анализ «холостой пробы»: 1 $дм^3$ дистиллированной воды подвергают процедуре подготовки пробы по 11.3 и выполняют измерения по 11.4.

Приготовленные образцы подвергают процедуре пробоподготовки по 11.3, получая по 1 $см^3$ экстракта. Полученные экстракты хроматографируют и определяют массовую концентрацию каждого вещества в образце, подвергнутом процедуре пробоподготовки. Затем вычисляют поправочный коэффициент K_{ni}, учитывающий потери при пробоподготовке, как отношение измеренного значения массовых концентраций органических веществ (в том числе свидетеля) в образце, подвергнутом процедуре пробоподготовки, к аттестованному значению массовых концентраций этих веществ в образце по формуле

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

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/$дм^3$;

Для определения поправочных коэффициентов для всего диапазона измерения такую процедуру повторяют для каждой аттестованной смеси с

содержанием определяемых веществ вблизи нижней, верхней границ и середины диапазона измерений.

Для каждой выбранной точки диапазона измерений используют не менее 20 образцов с одинаковой массовой концентрацией и рассчитывают K_{ni} для каждого выбранного результата. Усредненный поправочный коэффициент K_{ncp}, учитывающий потери при пробоподготовке для всего диапазона измерений, рассчитывают как среднее арифметическое значение полученных коэффициентов K_{ni}.

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

Поправочный коэффициент проверяют при смене оператора, осуществляющего пробоподготовку, путем анализа образцов для контроля в соответствии с 15.2. При получении удовлетворительных результатов контроля используют ранее установленный K_{ncp}. В случае получения отрицательных результатов контроля, K_{ncp} устанавливают заново.

Поправочный коэффициент обязательно устанавливают при внедрении методики и используют при обработке результатов измерений по пункту 12.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Подготовка реактивов

Проверка чистоты хлористого метилена. Проведению анализа чаще всего мешают фоновые содержания определяемых веществ (например, фталатов), что делает необходимым проведение холостых анализов для проверки чистоты растворителя (хлористого метилена). Проверку чистоты каждой новой партии хлористого метилена осуществляют следующим образом: 60 $см^3$ хлористого метилена помещают в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ и упаривают до объема (2 – 4) $см^3$ на песчаной бане при температуре (60 ± 5) °С в токе воздуха, остаток экстракта переносят в градуированную пробирку вместимостью 10 $см^3$ и упаривают до конечного объема (1,0 ± 0,1) $см^3$. Затем экстракт помещают во флакон вместимостью 2 $см^3$, герметично закрывают и анализируют в условиях хроматографирования пробы.

По полученной масс-хроматограмме рассчитывают фоновое значение массовой концентрации определяемого вещества по пункту 12. Полученное значение не должно превышать 30 % нижнего предела определения вещества.

При превышении указанного значения проводят очистку хлористого метилена (перегоняют с помощью установки (5.1.17), отбрасывая первую и последнюю порцию отгона) или заменяют его. В случае, когда не представляется возможным снизить фоновое значение до максимально

допустимого уровня, разрешается вычитать фоновое значение определяемого вещества из результата анализа, но при условии, что фоновое значение не превышает 50% предела определения данного вещества.

11.2 Подготовка аппаратуры

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

11.3 Подготовка пробы

1 $дм^3$ анализируемой пробы питьевой или природной воды отмеряют мензуркой и переливают в делительную воронку вместимостью 2 $дм^3$. Затем в делительную воронку вносят 0,01 $см^3$ рабочего раствора свидетеля нафталина-d8 с массовой концентрацией 100 мкг/$см^3$ в метаноле, приготовленного по 10.3.3, что соответствует массовой концентрации свидетеля в пробе 1 мкг/$дм^3$. С помощью раствора гидроокиси натрия доводят pH до значений (9 – 11), проверяют значение pH, используя индикаторную бумагу. Добавляют в делительную воронку 60 $см^3$ хлористого метилена, делительную воронку закрывают притертой пробкой, несколько раз интенсивно встряхивают, открывая периодически кран воронки, чтобы выпустить пары хлористого метилена. Затем делительную воронку устанавливают в устройство для встряхивания и включают его на 10 мин. со скоростью 60-80 встряхиваний в минуту. После остановки делительную воронку оставляют в покое (не менее чем на 20 мин) до полного разделения хлористого метилена (экстракта), находящегося в нижней части делительной воронки, и водной пробы. Полученный экстракт из щелочной среды фильтруют через воронку с натрием сернокислым (высота слоя (2 – 3) см), предварительно смоченным хлористым метиленом, и собирают в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$. Натрий сернокислый промывают хлористым метиленом дважды порциями по 2 $см^3$, смыв присоединяют к экстракту.

Затем в делительную воронку с оставшейся после экстракции пробой воды добавляют раствор серной кислоты, доводя pH до значений меньше 2. Проверяют значения pH с помощью индикаторной бумаги. Пробу экстрагируют 60 $см^3$ хлористого метилена. Экстракцию проводят аналогично изложенному в предыдущем абзаце. Получают экстракт из кислой среды.

Экстракты из кислой и щелочной сред объединяют в колбе и упаривают до объема (2 – 4) $см^3$ на песчаной бане при температуре (60 ± 5)°C в токе воздуха (или азота). Остаток экстракта переносят в градуированную пробирку вместимостью 10 $см^3$, колбу из-под экстракта обмывают 1 – 2 $см^3$ хлористого метилена, смывы добавляют в ту же пробирку и упаривают до конечного объема (1 ± 0,1) $см^3$ (нельзя упаривать досуха!) на песчаной бане в токе воздуха. Затем экстракт переносят в герметично укупоривающийся флакон вместимостью 2 $см^3$.

При подготовке пробы для количественного определения анилина, бензотиазола, бутилбензилфталата, гексахлорбутадиена,

гексахлорциклопентадиена, гексахлорэтана, геосмина, деканаля, дибутилфталата, диизобутилфталата, диметилфталата, диоктилфталата, 2,4-динитротолуола, 1,2-дихлорбензола, 1,3-дихлорбензола, 1,4-дихлорбензола, диэтилфталата, ди(2-этилгексил)фталата, 2-метилизоборнеола, 2-метилпентенона, нитробензола, N-нитрозодифениламина, 1,2,3-трихлорбензола, 1,2,4-трихлорбензола, 1,3,5-трихлорбензола, 2-хлорнафталина и хлорофоса допускается использовать экстракт, полученный только из основной (щелочной) среды.

При подготовке пробы для количественного определения 2-нитрофенола, 4-нитрофенола, 2,4-нитрофенола, допускается использовать экстракт, полученный только из кислой среды.

При анализе сточной воды всю пробу объемом не менее 1 дм^3 переливают в делительную воронку вместимостью 2 дм^3, отметив положение мениска на флаконе с пробой воды. Флакон из-под пробы обмывают 10–20 см^3 хлористого метилена, переносят растворитель в делительную воронку и проводят все процедуры, предусмотренные для пробоподготовки питьевой или природной воды. Для определения фактического объема пробы, взятой на анализ, наполняют флакон из-под пробы водопроводной или дистиллированной водой до метки, переливают воду в мензурку вместимостью 1 дм^3 и измеряют объем. Полученный объем учитывают при вычислении результатов.

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.

Режим полного сканирования. Качественный анализ проводят в режиме полного сканирования. Данные накапливаются компьютером в виде хроматограммы по полному ионному току и масс-спектрам. Затем исследуют масс-спектры всех хроматографических пиков и сравнивают их с библиотечными масс-спектрами. 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.

Режим селективного детектирования. Количественный анализ указанных в таблица 1 органических соединений осуществляют в режиме селективного детектирования. Проводят идентификацию, соблюдая следующие правила:

- относительная интенсивность пиков 3-х ионов (основного и подтверждающих, которые перечислены в таблице 7) на хроматограмме не должна отличаться более чем на 30 % от относительной интенсивности этих пиков в справочном масс-спектре. Справочный масс-спектр может быть получен анализом градуировочного раствора на приборе 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 пиков основного иона каждого анализируемого соединения и свидетеля. Результаты измерений обрабатывают в соответствии с пунктом 12. В случае, когда концентрация определяемого вещества в экстракте превышает максимальную концентрацию шкалы градуировочного раствора, экстракт следует разбавить хлористым метиленом и провести измерение концентрации повторно. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления.

Для каждой партии хлористого метилена проводят проверку чистоты по 11.1.

Таблица 7 - Масс-спектрометрические характеристики определяемых органических соединений

Наименование органического соединения	Массовые числа ионов, а.е.м.		
	Основной ион	Подтверждающие ионы	
2-Метилпентенон	83	167,2	279,3
Анилин	93	66	39
1,2-Дихлорбензол	146	111	75
1,3-Дихлорбензол	146	111	75
1,4-Дихлорбензол	146	111	75
Гексахлорэтан	201	117	166
Нитробензол	77	123	51
2-Нитрофенол	139	65	109
1,2,3-Трихлорбензол	180	145	109
1,2,4-Трихлорбензол	180	145	109
1,3,5-Трихлорбензол	180	145	109
Деканаль	57	41	112
2-Метилизоборнеол	95	108	55
Нафталин-d8	136	68	54
Гексахлорбутадиен	225	190	260
Бензотиазол	135	107,9	55
Хлорофос	109	184,9	79

Наименование органического соединения	Массовые числа ионов, а.е.м.	
	Основной ион	Подтверждающие ионы
Гексахлорциклопентадиен	237	95 272
2-Хлорнафталин	162	127 63
Геосмин	112	111 125
Диметилфталат	163	77 194
2,4-Динитрофенол	184	154 63
4-Нитрофенол	139	65 109
2,4-Динитротолуол	165	89 182
N-Нитрозодифениламин	169	168 51
Диэтилфталат	149,2	177 150
Диизобутилфталат	149,2	150 104
Дибутилфталат	149,2	150 104
Бутилбензилфталат	149,2	91 249
Ди(2-этилгексил)фталат	149,2	55,1 98,1
Диоктилфталат	149,2	167 249
Органические соединения перечислены в порядке возрастания времен удерживания.		

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений массовых концентраций определяемых органических соединений и свидетеля выполняют с помощью управляющей программы в соответствии с градуировочными характеристиками с учетом концентрирования и потерь при пробоподготовке и предварительном разбавлении экстракта по формуле

$$X_i = \frac{S_i \cdot V_э \cdot K_p}{A_i \cdot K_{пср} \cdot V_a},$$

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);

$K_{пср}$ – поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке (10.6.);

V_a – объем анализируемой пробы воды, дм^3.

K_p – коэффициент разбавления, рассчитанный по формуле

$$K_p = \frac{V_э}{V_{аэ}},$$

где:

$V_{аэ}$ – объем аликвоты экстракта пробы анализируемой воды, см^3.

Суммарную массовую концентрацию фталатов в пробе воды $X_{сум}$ рассчитывают по формуле

$$X_{сум} = \sum_{i=1}^{7} X_i, \text{ мг/дм}^3$$

Суммарную массовую концентрацию дихлорбензолов или трихлорбензолов в пробе воды $X_{сум}$ рассчитывают по формуле

$$X_{сум} = \sum_{i=1}^{3} X_i, \text{ мг/дм}^3$$

В связи с тем, что величины поправочных коэффициентов $K_{пср}$, учитывающих потери при пробоподготовке анализируемых соединений для каждого вещества, соизмеримы с величиной поправочного коэффициента свидетеля $K_{св}$ (± 5 %), допускается при обработке результатов измерения в качестве поправочного коэффициента использовать $K_{св}$, рассчитываемый по формуле

$$K_{св} = \frac{X_{св}}{C_{св}},$$

где

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

$C_{св}$ – аттестованное значение массовой концентрации свидетеля в пробе, мг/дм^3.

Полученные результаты анализа считают удовлетворительными в случае, если полученное значение массовой концентрации свидетеля с учетом поправочного коэффициента $K_{св}$ отличается от аттестованного значения массовой концентрации свидетеля, добавляемого в пробу воды перед пробоподготовкой, не более чем на 40 %. 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

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

где $\Delta = \delta \times 0,01 \times X_i$ - значение характеристики погрешности;

δ – значение показателя точности (таблица 2).

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

при массовой концентрации:

от 0,000002 по 0,00001 мг/дм^3	0,0000001 мг/дм^3
свыше 0,00001 по 0,0001 мг/дм^3	0,000001 мг/дм^3
свыше 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 переделов повторяемости (r) приведены в таблице 8.

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 8.

Т а б л и ц а 8 - Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений органических соединений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %
Анилин		
от 0,0002 до 0,001 вкл.	56	39
св. 0,001 до 0,2 вкл.	34	25
Бензотиазол		
от 0,00005 до 0,0001 вкл.	84	59
св. 0,0001 до 0,001 вкл.	59	42
Бутилбензилфталат		
от 0,0002 до 0,01 вкл.	98	84
св. 0,01 до 0,1 вкл.	70	56
св. 0,1 до 1 вкл.	39	34

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %
Гексахлорбутадиен		
от 0,0002 до 0,001 вкл.	53	36
св. 0,001 до 0,01 вкл.	42	31
св. 0,01 до 0,2 вкл.	36	28
Гексахлорциклопентадиен		
от 0,0002 до 0,001 вкл.	50	36
св. 0,001 до 0,01 вкл.	42	31
св. 0,01 до 0,2 вкл.	31	22
Гексахлорэтан		
от 0,0002 до 0,001 вкл.	53	36
св. 0,001 до 0,01 вкл.	42	31
св. 0,01 до 0,2 вкл.	36	28
Геосмин		
от 0,000002 до 0,0001 вкл.	84	59
св. 0,0001 до 0,001 вкл.	59	42
Деканаль		
от 0,0002 до 0,001 вкл.	57	48
св. 0,001 до 0,01 вкл.	50	36
св. 0,01 до 0,2 вкл.	35	22
Дибутилфталат		
от 0,0002 до 0,01 вкл.	84	59
св. 0,01 до 0,1 вкл.	71	48
св. 0,1 до 1 вкл.	41	28
Диизобутилфталат		
от 0,0002 до 0,01 вкл.	98	70
св. 0,01 до 0,1 вкл.	73	50
св. 0,1 до 3 вкл.	42	31
Диметилфталат		
от 0,0002 до 0,001 вкл.	50	34
св. 0,001 до 0,01 вкл.	39	28
св. 0,01 до 0,2 вкл.	31	22
2,4-Динитротолуол		
от 0,0002 до 0,001 вкл.	53	36
св. 0,001 до 0,01 вкл.	48	34
св. 0,01 до 0,2 вкл.	31	22
1,2-Дихлорбензол		
от 0,0002 до 0,01 вкл.	53	36
св. 0,01 до 0,2 вкл.	34	25
1,3-Дихлорбензол		
от 0,0002 до 0,01 вкл.	56	36
св. 0,01 до 0,2 вкл.	34	31
1,4-Дихлорбензол		
от 0,0002 до 0,01 вкл.	56	34
св. 0,01 до 0,2 вкл.	36	31
Дихлорбензолы (сумма)		
от 0,0002 до 0,01 вкл.	56	42
св. 0,01 до 0,2 вкл.	36	28

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %
Диоктилфталат		
от 0,0002 до 0,001 вкл.	84	59
св. 0,001 до 0,01 вкл.	57	48
св. 0,01 до 3 вкл.	41	28
Ди(2-этилгексил)фталат		
от 0,0002 до 0,001 вкл.	64	45
св. 0,001 до 0,01 вкл.	50	34
св. 0,01 до 0,2 вкл.	34	22
Диэтилфталат		
от 0,0002 до 0,001 вкл.	84	59
св. 0,001 до 0,01 вкл.	50	36
св. 0,01 до 3 вкл.	42	28
2-Метилизоборнеол		
от 0,000002 до 0,0001 вкл.	84	59
св. 0,0001 до 0,001 вкл.	70	48
2-Метилпентенон		
от 0,0002 до 0,001 вкл.	67	45
св. 0,001 до 0,01 вкл.	50	34
св. 0,01 до 0,2 вкл.	34	22
Нитробензол		
от 0,0002 до 0,001 вкл.	53	36
св. 0,001 до 0,01 вкл.	48	34
св. 0,01 до 0,2 вкл.	31	22
N-Нитрозодифениламин		
от 0,0002 до 0,01 вкл.	53	36
св. 0,01 до 0,2 вкл.	39	28
2-Нитрофенол		
от 0,001 до 0,01 вкл.	48	34
св. 0,01 до 0,2 вкл.	31	22
2-Хлорнафталин		
от 0,0002 до 0,001 вкл.	53	36
св. 0,001 до 0,01 вкл.	45	31
св. 0,01 до 0,2 вкл.	31	22
1,2,3-Трихлорбензол		
от 0,0002 до 0,01 вкл.	50	34
св. 0,01 до 0,2 вкл.	31	22
1,2,4-Трихлорбензол		
от 0,0002 до 0,01 вкл.	50	36
св. 0,01 до 0,2 вкл.	28	22
1,3,5-Трихлорбензол		
от 0,0002 до 0,01 вкл.	53	36
св. 0,01 до 0,2 вкл.	31	25
Трихлорбензолы (сумма)		
от 0,0002 до 0,01 вкл.	50	42
св. 0,01 до 0,2 вкл.	31	22

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %
Фталаты (сумма)		
от 0,0002 до 0,001 вкл.	67	34
св. 0,001 до 0,01 вкл.	56	28
св. 0,01 до 3 вкл.	39	20
Нафталин d 8		
от 0,0002 до 0,001 вкл.	67	34
св. 0,001 до 0,01 вкл.	48	22
Хлорофос		
от 0,0001 до 0,001 вкл.	78	56
св. 0,001 до 0,025 вкл.	50	39
св. 0,025 до 0,1 вкл.	42	28
4-Нитрофенол (питьевые воды)		
от 0,01 до 0,1 вкл.	42	20
св. 0,1 до 1 вкл.	29	14
4-Нитрофенол (природные и сточные воды)		
от 0,01 до 1 вкл.	49	25
2,4-Динитрофенол (питьевые воды)		
от 0,01 до 0,1 вкл.	42	20
св. 0,1 до 1 вкл.	29	14
2,4-Динитрофенол (природные и сточные воды)		
от 0,01 до 0,1 вкл.	56	28
св. 0,1 до 1 вкл.	39	20

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. Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

При отсутствии ГСО допускается использование веществ гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 98 % или аттестованных растворов с относительной погрешностью не более 4 %, например, фирм «Supelco», «ChemService», «Dr. Ehrenstorfer» или любой другой.

- 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 или вещества гарантированной чистоты.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры ($К_{кi}$) с нормативом контроля ($К_i$).

Результат контрольной процедуры Кк рассчитывают по формуле

$$К_{кi} = |X_i - C_i|,$$

где:

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

C_i – аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля.

Норматив контроля $К_i$ рассчитывают по формуле

$$К_i = \Delta_{лi},$$

где $\Delta_{лi}$ – 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 $\Delta_{лi} = 0{,}84\,\Delta_i$, где Δ_i – приписанная характеристика погрешности методики, которую рассчитывают по формуле:

$$\Delta_i = 0{,}01 \cdot C_i \cdot \delta$$

Значения δ приведены в таблице 2.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$К_{кi} \le К_i$$

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

15.3 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 по результатам измерения массовой концентрации свидетеля, добавляемого в пробу.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ПДК определяемых соединений в различных типах вод

Номер	Наименование органического соединения	ПДК в питьевой воде, мг/дм^3	ПДК в воде водоемов культ./быт. назначения, мг/дм^3	ПДК в воде водоемов рыб./хоз. назначения, мг/дм^3	ПДК в сточной воде, мг/дм^3	Нормативы качества расфасованных питьевых вод	
						1 категория	высшая категория
1	Анилин	0,1	0,1	0,0001	не установл.	не установл.	не установл.
2	Бензотиазол	0,25*	0,25*	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.
3	Геосмин	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.
4	Гексахлорбутадиен	0,01	0,0006	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.
5	Гексахлорциклопентадиен	0,001	0,001	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.
6	Гексахлорэтан	0,01	0,01	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.
7	Деканаль	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.
8	Диметилфталат	0,3	0,3	0,5	не установл.	не установл.	не установл.
9	2,4-Динитротолуол	0,5	0,04	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.
10	2,4-Динитрофенол	0,03	0,03	0,0001	не установл.	не установл.	не установл.
11	1,2-Дихлорбензол	0,002	0,002	0,001	не установл.	не установл.	не установл.
12	1,3-Дихлорбензол	не установл.	не установл.	0,001	не установл.	не установл.	не установл.
13	1,4-Дихлорбензол	0,002	0,002	0,001	не установл.	не установл.	не установл.
14	Диэтилфталат	не установл.	3,0	не установл	не установл.	не установл.	не установл.
15	Диизобутилфталат	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.
16	Дибутилфталат	не установл.	0,2	0,001	не установл.	не установл.	не установл.
17	Диоктилфталат	не установл.	1,6	0,01	не установл.	не установл.	не установл.
18	Бутилбензилфталат	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.
19	Ди(2-этилгексил)фталат	не установл.	0,008	не установл.	не установл.	0,006	0,0001
20	2-Метилизоборнеол	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.
21	2-Метилпентенон	0,06*	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.
22	Нитробензол	0,2	0,01	0,01	не установл.	не установл.	не установл.
23	N-Нитрозодифенил-амин	0,01	0,01	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.
24	2-Нитрофенол	0,06	0,06	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.
25	4-Нитрофенол	0,02	0,02	0,01	не установл.	не установл.	не установл.
26	1,2,3-Трихлорбензол	не установл	не установл	0,001	не установл	не установл	не установл
27	1,2,4-Трихлорбензол	не установл	не установл	0,001	не установл	не установл	не установл
28	1,3,5-Трихлорбензол	0,03	0,03	0,001	не установл.	не установл.	не установл.
29	2-Хлорнафталин	0,01	0,01	не установл.	не установл.	не установл.	не установл.
30	Хлорофос	0,05	0,05*	отсутствие (0,00002)	не установл.	не установл.	не установл.

* — ОДУ (ориентировочно допустимый уровень).

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Карасек, Р. Клемент. Введение в хромато-масс-спектрометрию — М.: Мир, 1993. — 236 с.

2. Р. Сониясси, П. Сандра, К. Шлетт. Анализ воды: органические микропримеси. Практическое руководство. Перевод с английского под редакцией В.А. Исидорова — Санкт-Петербург.: Теза, 1995. — С. 70.

3. Методические указания МУК 4.1.663-97. Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования РФ. 4.1. Методы контроля. Химические факторы. Определение массовой концентрации органических соединений в воде методом хромато-масс-спектрометрии — М.: Минздрав России, 1997. — 40 с.

4. EPA-600/4-88/039 December 1988 (Revised July 1991). Methods for the Determination of Organic Compaunds in Drinking Water — Cincinnati, Ohio: Enviroment Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency. — C. 323.

5. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М: Минздрав России, 2002. 103 с.

6. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.1315-03.

7. Перечень рыбохозяйственных нормативов: ПДК и ОБУВ вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение по приказу № 96 от 28.04.99 Комитета РФ по рыболовству. М: ВНИИРО, 1999. 304 с.

8. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1116-02.

9. ГН 2.1.5.1316-03. Ориентировочно-допустимые уровни химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. М: СТК «Аякс», 2004. 62 с.

10. Инструкция по эксплуатации газового хроматографа Agilent 6890N.

11. Инструкция по эксплуатации масс-селективного детектора Agilent MSD 5975.

12. Инструкция по эксплуатации автоматического пробоотборника Agilent 7683B.

13. Руководство по эксплуатации программного обеспечения «Chemstation».

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)
Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 222.0544/01.00258/2011

Методика измерений массовых концентраций органических соединений в питьевых, природных и сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии,
наименование методики, включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости, объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений

предназначенная для измерения состава питьевых, природных и сточных вод,
область использования

разработанная ЗАО "РОСА", 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35,
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику

и содержащаяся в НДП 30.1:2:3.68-2009 (издание 2011 г.) "Методика измерений массовых концентраций органических соединений в питьевых, природных и сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии", 2011 г., на 33 листах.
обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц

Методика аттестована в соответствии с ФЗ № 102 "Об обеспечении единства измерений" и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений и экспериментальных исследований.
теоретических и (или) экспериментальных исследований

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.
нормативно-правовой документ в области обеспечения единства измерений (при наличии) и ГОСТ Р 8.563

Показатели точности измерений приведены в приложении на 4 л.

Зам. директора по научной работе С.В.Медведевских

Зав. лабораторией А.И. Авербух

Дата выдачи 15.12.2011

Рекомендуемый срок пересмотра методики измерений: 15.12.2016

М.П.

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail:
gost.e-ecolog.ru

МЕТРОН

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 222.0544/01.00258/2011 об аттестации

регистрационный номер

методики измерений массовых концентраций органических соединений в питьевых, природных и сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии

на 4 листах

Показатели точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Наименование определяемого элемента, диапазон измерений, показатели точности измерений

Наименование элемента	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[1], σ_R	Предел повторяемости (при n[2]=2 и P=0,95), r	Предел воспроизводимости (при m[3]=2 и P=0,95), R	
Анилин	От 0,0002 до 0,001 включ.	14	20	39	56	42
	Св. 0,001 до 0,2 включ.	9	12	25	34	25
Бензотиазол	От 0,00005 до 0,0001 включ.	21	30	59	84	60
	Св. 0,0001 до 0,001 включ.	15	21	42	59	42
Бутилбензилфталат	От 0,0002 до 0,01 включ.	30	35	84	98	70
	Св. 0,01 до 0,1 включ.	20	25	56	70	50
	Св. 0,1 до 1 включ.	12	14	34	39	29
Гексахлорбутадиен	От 0,0002 до 0,001 включ.	13	19	36	53	39
	Св. 0,001 до 0,01 включ.	11	15	31	42	31
	Св. 0,01 до 0,2 включ.	10	13	28	36	27
Гексахлор-циклопентадиен	От 0,0002 до 0,001 включ.	13	18	36	50	37
	Св. 0,001 до 0,01 включ.	11	15	31	42	31
	Св. 0,01 до 0,2 включ.	8	11	22	31	23
Гексахлорэтан	От 0,0002 до 0,001 включ.	13	19	36	53	39
	Св. 0,001 до 0,01 включ.	11	15	31	42	31
	Св. 0,01 до 0,2 включ.	10	13	28	36	27
Геосмин	От 0,000002 до 0,0001 включ.	21	30	59	84	60
	Св. 0,0001 до 0,001 включ.	15	21	42	59	42

Зав. лабораторией А.И. Авербух

Дата выдачи: 15.12.2011 г.

---

[1] Здесь и далее по тексту: Результаты измерений на идентичных пробах определяемых объектов, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (*R*) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в 5 лабораториях, при разработке данной методики.

[2] Здесь и далее по тексту: n – количество параллельных определений.

[3] Здесь и далее по тексту: m – количество лабораторий.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ
к свидетельству № 222.0544/01.00258/2011 об аттестации
регистрационный номер
методики измерений массовых концентраций органических соединений в питьевых, природных и сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии
на 4 листах

Продолжение таблицы 1

Наименование элемента	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 (при n =2 и P =0,95), r	Предел воспроизводимости (при m=2 и P =0,95), R	
Деканаль	От 0,0002 до 0,001 включ.	17	20,5	48	57	41
	Св. 0,001 до 0,01 включ.	13	18	36	50	36
	Св. 0,01 до 0,2 включ.	8	12,5	22	35	25
Дибутилфталат	От 0,0002 до 0,01 включ.	21	30	59	84	60
	Св. 0,01 до 0,1 включ.	17	25,5	48	71	51
	Св. 0,1 до 1 включ.	10	14,5	28	41	29
Диизобутилфталат	От 0,0002 до 0,01 включ.	25	35	70	98	70
	Св. 0,01 до 0,1 включ.	18	26	50	73	52
	Св. 0,1 до 3 включ.	11	15	31	42	30
Диметилфталат	От 0,0002 до 0,001 включ.	12	18	34	50	37
	Св. 0,001 до 0,01 включ.	10	14	28	39	29
	Св. 0,01 до 0,2 включ.	8	11	22	31	23
2,4-Динитротолуол	От 0,0002 до 0,001 включ.	13	19	36	53	40
	Св. 0,001 до 0,01 включ.	12	17	34	48	36
	Св. 0,01 до 0,2 включ.	8	11	22	31	24
1,2-Дихлорбензол	От 0,0002 до 0,01 включ.	13	19	36	53	39
	Св. 0,01 до 0,2 включ.	9	12	25	34	25
1,3-Дихлорбензол	От 0,0002 до 0,01 включ.	13	20	36	56	40
	Св. 0,01 до 0,2 включ.	11	12,5	31	35	25
1,4-Дихлорбензол	От 0,0002 до 0,01 включ.	12	20	34	56	40
	Св. 0,01 до 0,2 включ.	11	13	31	36	26
Дихлорбензолы (сумма)	От 0,0002 до 0,01 включ.	15	20	42	56	40
	Св. 0,01 до 0,2 включ.	10	13	28	36	26
Диоктилфталат	От 0,0002 до 0,001 включ.	21	30	59	84	60
	Св. 0,001 до 0,1 включ.	17	20,5	48	57	41
	Св. 0,1 до 3 включ.	10	14,5	28	41	29

Зав. лабораторией А.И. Авербух
Дата выдачи: 15.12.2011 г.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 222.0544/01.00258/2011 об аттестации

регистрационный номер

методики измерений массовых концентраций органических соединений в питьевых, природных и сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии

на 4 листах

Продолжение таблицы 1

Наименование элемента	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 (при n =2 и P =0,95), r	Предел воспроизводимости (при m=2 и P =0,95), R	
Ди(2-этилгексил) фталат	От 0,0002 до 0,001 включ. Св. 0,001 до 0,01 включ. Св. 0,01 до 0,2 включ.	16 12 8	23 18 12	45 34 22	64 50 34	46 36 25
Диэтилфталат	От 0,0002 до 0,001 включ. Св. 0,001 до 0,01 включ. Св. 0,01 до 3,0 включ.	21 13 10	30 18 15	59 36 28	84 50 42	60 36 30
2-Метилиз-оборнеол	От 0,000002 до 0,0001 включ. Св. 0,0001 до 0,001 включ.	21 17	30 25	59 48	84 70	60 50
2-Метилпентенон	От 0,0002 до 0,001 включ. Св. 0,001 до 0,01 включ. Св. 0,01 до 0,2 включ.	16 12 8	24 18 12	45 34 22	67 50 34	49 36 25
Нитробензол	От 0,0002 до 0,001 включ. Св. 0,001 до 0,01 включ. Св. 0,01 до 0,2 включ.	13 12 8	19 17 11	36 34 22	53 48 31	40 35 23
N-Нитрозо-дифениламин	От 0,0002 до 0,01 включ. Св. 0,01 до 0,2 включ.	13 10	19 14	36 28	53 39	40 28
2-Нитрофенол	От 0,001 до 0,01 включ. Св. 0,01 до 0,2 включ.	12 8	17 11	34 22	48 31	35 23
1,2,3-Трихлорбензол	От 0,0002 до 0,01 включ. Св. 0,01 до 0,2 включ.	12 8	18 10,5	34 22	50 29	36 21
1,2,4-Трихлорбензол	От 0,0002 до 0,01 включ. Св. 0,01 до 0,2 включ.	13 8	18 10,5	36 22	50 29	36 21
1,3,5-Трихлорбензол	От 0,0002 до 0,01 включ. Св. 0,01 до 0,2 включ.	13 9	18,5 10,5	36 25	52 29	37 21
Трихлорбензолы (сумма)	От 0,0002 до 0,01 включ. Св. 0,01 до 0,2 включ.	15 8	18 10,5	42 22	50 29	36 21

Зав. лабораторией А.И. Авербух

Дата выдачи: 15.12.2011 г.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ
к свидетельству № 222.0544/01.00258/2011 об аттестации
регистрационный номер
методики измерений массовых концентраций органических соединений в питьевых, природных и сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии
на 4 листах

Окончание таблицы 1

Наименование элемента	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 (при n =2 и P =0,95), r	Предел воспроизводимости (при m=2 и P =0,95), R	
2-Хлорнафталин	От 0,0002 до 0,001 включ. Св. 0,001 до 0,01 включ. Св. 0,01 до 0,2 включ.	13 11 8	19 16 11	36 31 22	53 45 31	39 33 23
Фталаты (сумма)	От 0,0002 до 0,001 включ. Св. 0,001 до 0,01 включ. Св. 0,01 до 3,0 включ.	12 10 7	24 20 14	34 28 20	67 56 39	48 40 28
Нафталин d8 (свидетель)	От 0,0002 до 0,001 включ. Св. 0,001 до 0,01 включ.	12 8	24 17	34 22	67 48	48 34
Хлорофос	От 0,0001 до 0,001 включ. Св. 0,001 до 0,025 включ. Св. 0,025 до 0,1 включ.	20 14 10	28 18 15	56 39 28	78 50 42	57 36 30
4-Нитрофенол (питьевые воды)	От 0,01 до 0,1 включ. Св. 0,1 до 1 включ.	7 5	15 10,5	20 14	42 29	30 21
4-Нитрофенол (природные и сточные воды)	От 0,01 до 1 включ.	9	17,5	25	49	35
2,4-Динитрофенол (питьевые воды)	От 0,01 до 0,1 включ. Св. 0,1 до 1 включ.	7 5	15 10,5	20 14	42 29	30 21
2,4-Динитрофенол (природные и сточные воды)	От 0,01 до 0,1 включ. Св. 0,1 до 1 включ.	10 7	20 14	28 20	56 39	40 28

Зав. лабораторией А.И. Авербух

Выдачи: 15.12.2011 г.

gost.e-ecolog.ru