МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т РД 52.18.750–2010

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФЕНОЛОВ В ВОДАХ

Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с применением твердофазной экстракции

Обнинск

2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением «Хабаровский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды с функциями регионального специализированного метеорологического центра всемирной службы погоды» (ГУ «Хабаровский ЦГМС-РСМЦ»), Государственным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ГУ «НПО «Тайфун»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Е.Г. Иванова (ГУ «Хабаровский ЦГМС-РСМЦ»), Л.Н. Артеменко (ГУ «Хабаровский ЦГМС-РСМЦ»), М.А. Запевалов, канд. хим. наук (ИПМ ГУ «НПО «Тайфун»), В.В. Малаев, канд. хим. наук (ИПМ ГУ «НПО «Тайфун»), А.Ф. Ковалев (ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун»), Д.Г. Левшин (ИПМ ГУ «НПО «Тайфун»)

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета – 2010 – 12 – 20

4 УТВЕРЖДЕН заместителем Руководителя Росгидромета – 2010 – 12 – 21

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ № 18.26 – 2010 выдано 20 октября 2010 г. ГУ «НПО «Тайфун»

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ НПО «Тайфун» за номером РД 52.18.750–2010 от 27 декабря 2010 г.

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Характеристики погрешности измерений 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 4
5 Метод измерений 7
6 Требования безопасности и охраны окружающей среды 7
7 Требования к квалификации операторов 8
8 Условия выполнения измерений 9
9 Отбор и хранение проб 10
10 Подготовка к выполнению измерений 11
10.1 Приготовление растворов и реактивов 11
10.2 Подготовка аппаратуры 12
10.3 Приготовление градуировочных растворов 12
10.4 Установление градуировочной зависимости 14
10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики 15
11 Выполнение измерений 16
12 Обработка результатов измерений 18
13 Оформление результатов измерения 19
14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 20
14.1 Контроль повторяемости 20
14.2. Контроль процедуры выполнения измерений 21
15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 23
16 Затраты времени на проведение анализа 23
Приложение А Устройство для твердофазного концентрирования фенолов из проб воды на патроны Диапак 25

Приложение Б Полуавтоматическое устройство для элюирования фенолов с патронов. 26

Приложение В Устройство для концентрирования проб в атмосфере инертного газа....27

Приложение Г Хроматограмма смеси фенолов на колонке Диасфер-110-C_{10}CN длиной 250 мм. 28

Приложение Д (справочное) Соотношения интенсивностей длин волн для фенола и хлорфенолов при анализе градуировочных растворов (P=0,95; n=11) 29

Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.26–2010 на 3 стр. 35

Введение

Образование фенолов в некоторой степени обусловлено природными процессами, но главным их источником являются стоки промышленных предприятий. Для сточных вод некоторых отраслей промышленности – химической, нефтехимической, текстильной, целлюлозно-бумажной – фенольное загрязнение достаточно характерно. Эти сточные воды и являются основными источниками антропогенного поступления фенолов в водные объекты.

Хлорирование фенолсодержащих вод при водоочистке приводит к образованию хлорфенолов. Пентахлорфенол широко применяется для консервации древесины. Хлорированные фенолы являются метаболитами ряда пестицидов.

В естественных условиях фенолы образуются в процессе метаболизма водных организмов, при биохимическом распаде и трансформации органических веществ. В незагрязненных или слабозагрязненных речных водах содержание фенолов обычно не превышает 0,001 мг/дм^3. Превышение естественного фона может служить указанием на загрязнение водоемов фенольными соединениями.

Фенолы являются неустойчивыми веществами. Они легко окисляются и подвергаются биохимическому и химическому окислению. Эти процессы зависят от температуры воды, величины pH, содержания кислорода, состава фенолов и их концентрации, химической структуры, содержания и качественного состава органических веществ. Вследствие этого в существенных концентрациях они могут наблюдаться лишь при дефиците кислорода, а также при низких температурах. Наименее устойчивым является сам фенол, его алкильные и хлорированные производные более устойчивы.

Концентрирование фенолов из воды методом твердофазной экстракции упрощает и ускоряет процесс пробоподготовки, снижает потери образца, уменьшает расход дорогостоящих токсичных растворителей. Этот

подход реализуется преимущественно в сочетании с газохроматографическим или ВЭЖХ инструментальным окончанием.

Разработка настоящего руководящего документа вызвана необходимостью совершенствования методического обеспечения при проведении мониторинга загрязнения природных вод. Предельно допустимая концентрация (ПДК) фенолов в воде водных объектов рыбохозяйственного значения следующая: фенола – 0,001 мг/дм^3, 2-хлорфенола – 0,0001 мг/дм^3, 2,4-дихлорфенола – 0,0001 мг/дм^3, 2,4,6-трихлорфенола – 0,0001 мг/дм^3. ПДК для 2,6-дихлорфенола, 2,4,5-трихлорфенола, 3- и 4-метилфенола, 4-хлорфенола, 4-этилфенола не установлена. Пентахлорфенол в воде гидролизуется, образуя пентахлорфенолят натрия. ПДК для пентахлорфенолята натрия – 0,0005 мг/дм^3. Для водных объектов хозяйственно-питьевого назначения ПДК составляет для хлорфенолов 0,001 мг/дм^3, для дихлорфенолов – 0,002 мг/дм^3, для трихлорфенолов – 0,004 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФЕНОЛОВ В ВОДАХ

Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с применением твердофазной экстракции

Дата введения – 2011–07–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации фенола и его производных: 3- и 4-метилфенола, 4-хлорфенола, 4-этилфенола, 2-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола, 2,6-дихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола, 2,4,5-трихлорфенола, пентахлорфенола в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,00005 мг/дм^3 до 0,01 мг/дм^3 методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (далее – ВЭЖХ) с применением твердофазной экстракции для концентрирования.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, выполняющих измерения в области мониторинга загрязнения окружающей среды.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.005–88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

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

ГОСТ Р 8.563–2009 Методики (методы) измерений

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

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

ГОСТ Р 51593–2000 Вода питьевая. Отбор проб.

МИ 2881–2004 Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

РМГ 76–2004 Рекомендация ГСИ. Внутренний контроль качества

ГОСТ 8.417–2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы величин

РМГ 29–99 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 6.

3 Характеристики погрешности измерений

Методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, показатели точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Наименование компонента	Диапазон измеряемых массовых концентраций X, мкг/дм³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности (P=0,95) $\pm\delta$, %
Фенол	От 0,00005 до 0,001 включ.	21	33	66
	От 0,001 до 0,01 включ.	15	22	44
2-хлорфенол 4-этилфенол 3-, 4-метилфенол 4-хлорфенол 2,4-дихлорфенол 2,6-дихлорфенол 2,4,5-трихлорфенол 2,4,6-трихлорфенол Пентахлорфенол	От 0,00005 до 0,001 включ.	25	35	70
	От 0,001 до 0,01 включ.	18	30	60

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

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

4.1.1 Хроматограф жидкостной (типа фирмы Knauer серии Smartline) – аналитическая система, состоящая из устройства для подачи элюента, ввода пробы, аналитической колонки, детектора и средства для регистрации и измерения пиков:

- детектор спектрофотометрический «Smartline 2600»;
- насос высокого давления «Smartline 1000»;
- вакуумный дегазатор элюента;
- устройство для термостатирования колонок, позволяющее поддерживать температуру в диапазоне от 5 до 85 ºС с точностью установки ±0,3 °С;
- колонка с обращенной фазой С18 типа «Диасфер-110-С10-CN» длиной 250 мм, внутренним диаметром 4 мм, диаметром частиц 5 микрон;
- устройство ввода пробы – шестипортовый, трехканальный инжектор с дозировочной петлей на 0,1 $см^3$;
- система управления приборным комплексом, сбора информации и обработки данных на базе персонального компьютера с программным обеспечением типа EuroChrom, версия 3.01.02.

4.1.2 Весы электронные по ГОСТ 24104–2001 специального класса точности (с дискретностью d=0,01 мг для наибольшего предела взвешивания до 50 г и с d=0,1 мг для наибольшего предела взвешивания до 200 г).

4.1.3 Барометр-анероид М-67 по ТУ 2504-1797–75.

4.1.4 Лабораторная посуда:

- микрошприц для жидкостной хроматографии вместимостью 100 мкл (0,1 $см^3$) типа Hamilton;

- колбы мерные вместимостью 2-10-2; 2-100-2; 2-1000-2 по ГОСТ 1770–74;

- дозатор пипеточный одноканальный переменного объема от 0,02 до 0,2 $см^3$ и от 100 до 1000 $см^3$ типа Gilson;

- цилиндры мерные вместимостью 10 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770–74;

- пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1 и 5 $см^3$ по ГОСТ 29229–91;

- пробирки мерные с притертой пробкой вместимостью 5 $см^3$ по ГОСТ 1770–74;

- ротаметр типа РМ ГОСТ 13045–81.

Примечание – Допускается использование других средств измерений, в том числе импортных, метрологические и технические характеристики которых не хуже, чем указанные в п. 4.1.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы, материалы и стандартные образцы:

- концентрирующие патроны Диапак П по ТУ 4215-002-05451931–94;

- мембранные фильтры ФМНЦ-0,45 с размером пор 0,45 мкм по ТУ 9471-001-00212038-2000;

- ацетонитрил для ВЭЖХ по ТУ 67-09-14-2167–84, о.с.ч.;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

- вода бидистиллированная или деионизированная по ГОСТ Р 52501–2005;

- уголь активированный марки БАУ-А по ГОСТ 6217–74;

- 3-метилфенол фирмы Supelco, каталожный номер 442391;

- 4-метилфенол фирмы Supelco, каталожный номер 442418;

- 4-хлорфенол фирмы Supelco, каталожный номер 442411;

- 4-этилфенол фирмы Pestanal, каталожный номер 36724;

- фенол СОП 0202-03 ER-PH;

- 2-хлорфенол СОП 0202-03 ER-PH 2;

- 2,4-дихлорфенол СОП 0203-03 ER-PH 3;

- 2,6-дихлорфенол СОП 0204-03 ER-PH 4;

- 2,4,5-трихлорфенол СОП 0205-03 ER-РН 5;

- 2,4,6-трихлорфенол СОП 0206-03 ER-РН 6;

- пентахлорфенол СОП 0207-03 ER-РН 7;

- тетраборат натрия 10- водный, по ГОСТ 4199–76, ч.д.а.;

- кислота трифторуксусная (импортная);

- универсальная индикаторная бумага pH 0-12 производства «Лахема»

Примечание – Допускается использование других материалов и реактивов, в том числе импортных, при условии, что их квалификация не хуже, чем у вышеуказанных.

4.3 Вспомогательное оборудование:

- принтер;

- шкаф сушильный типа CNOL 67/350 по ТУ 16-681.032;

- бидистиллятор стеклянный по ТУ 25-11.1592–81 или установка для получения деионизированной воды 2 степени чистоты по ИСО 3696:1987;

- дистиллятор по ТУ 61-1-721–79;

- холодильник бытовой;

- водокольцевой вакуум-насос «Бегемот» производства ЗАО «БиоХимМак СТ» или водоструйный насос;

- устройство для фильтрации растворов;

- склянки Вульфа вместимостью 1000 $см^3$ с нижним тубусом по ГОСТ 25336–82;

- склянки для очистки газов вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 25336–82

- чашки выпарительные фарфоровые вместимостью 30 $см^3$ по ГОСТ 9147–80;

- флаконы герметично закрывающиеся с завинчивающимися крышками вместимостью 1,5–2 и 5 $см^3$, снабженные прокладками с тефлоновым покрытием;

- посуда из бесцветного и темного стекла для хранения проб и реактивов вместимостью 100, 500, 1000 $см^3$.

Примечание – Допускается использование других вспомогательных устройств, технические характеристики которых не хуже, чем у вышеуказанных.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации фенолов основано на твердофазной экстракции их из пробы воды с применением концентрирующих патронов Диапак П, элюировании определяемых веществ растворителем, концентрировании элюата упариванием и анализе полученного концентрата методом ВЭЖХ на колонке Диасфер-110-С10CN или Диасорб-130-С10CN, используя в качестве подвижной фазы смесь ацетонитрила с водой с pH=2,5. На выходе из колонки детектор фиксирует концентрацию компонентов смеси при длине волны 220 нм (при одноволновом) или при 220, 230, 254, 280 нм (при четырехволновом) детектировании. Времена выхода пиков и волновые характеристики используют для качественной идентификации фенолов, а площади пиков характеризуют их количественное содержание.

Проверка отсутствия загрязнения используемых растворов тетраборатом натрия и ацетоном: к 0,2 $см^3$ бидистиллированной воды добавляют 1 каплю тетрабората натрия и 5 $см^3$ ацетона. После выпаривания ацетона доводят объем пробы до 0,3 $см^3$ ацетонитрилом. Анализируют пробу на хроматографе. При наличии хроматографических пиков контролируют каждое вещество в отдельности.

6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

6.1 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 2-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007. Поэтому при выполнении измерений фенолов необходимо соблюдать требования по технике безопасности при работе с химическими веществами по ГОСТ 12.1.007 и требования электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

6.2 Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004–91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.3 Лабораторное помещение с хроматографическим оборудованием должно быть оснащено приточно-вытяжной вентиляцией.

6.4 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.5 При работе с концентрированными растворами фенолов, ацетонитрилом необходимо соблюдать правила техники безопасности, как с веществами, потенциально опасными для здоровья, а также требования безопасности, изложенные в техническом описании хроматографа и инструкции его эксплуатации. Все работы, связанные с растворителями должны проводиться в вытяжном шкафу.

6.6 Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации.

6.6.1 Ацетонитрил перегоняется в ротационном испарителе при температуре 82 ºС.

6.7 Оператор должен быть проинструктирован о мерах техники безопасности при работе в химической лаборатории.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже инженера-химика, владеющие техникой пробоподготовки, приготовления растворителей, градуировочных растворов, освоившие метод установления градуировочной характеристики, обработки результатов, процедуры внутреннего контроля качества и имеющие опыт работы на жидкостном хроматографе.

8 Условия выполнения измерений

8.1. При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20 ± 5) ºС;
- атмосферное давление 84,0 – 106,7 кПа (630 – 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 ºС;
- напряжение в сети (220^{+22}_{-33}) В;
- частота переменного тока в сети питания (50 ± 1) Гц;
- заземление согласно эксплуатационной документации на хроматографическую систему;
- отсутствие вблизи прибора источников радиочастотного излучения, сильной вибрации, электрических и магнитных полей;
- отсутствие в окружающей среде агрессивных паров и определяемых компонентов.

8.2 Условия хроматографирования:

- детектор спектрофотометрический Smartline 2600;
- колонка хроматографическая с обращенной фазой С18 типа Диасфер-110-С10CN длиной 250 мм, внутренним диаметром 4 мм, диаметром частиц 5 микрон;
- состав элюента: элюент А – объемное соотношение ацетонитрила, трифторуксусной кислоты и бидистиллированной воды 20:5:75 и элюент Б – объемное соотношение ацетонитрила, трифторуксусной кислоты и бидистиллированной воды 90:5:5;
- скорость потока, см³/мин, – 1,0;
- режим градиентного элюирования: линейный градиент от элюента А до элюента Б за 25 мин;
- длина волны спектрофотометрического детектора, нм:

при одноволновом детектировании – 220;

при четырехволновом детектировании – 220, 230, 254, 280.

При данных условиях хроматографирования ориентировочные времена удерживания показателей (мин) приведены в Приложении Г.

9 Отбор и хранение проб

9.1 Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ Р 51592 и ГОСТ 17.1.5.05. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы отбирают в бутыли из темного стекла вместимостью не менее 0,5 $дм^3$ и закрывают притертыми стеклянными или завинчивающимися пробками с изолирующими прокладками. Склянки предварительно ополаскивают несколько раз отбираемой водой.

Пробы с момента отбора до экстракции должны храниться при температуре от 4 до 8 °С не более суток.

Экстракты проб на патронах Диапак должны храниться при температуре от 4 до 8 °С не более 14 суток.

9.2 При отборе проб составляют сопроводительный документ, в котором указывают:

- место, время и дату отбора пробы;

- условия окружающей среды (скорость и направление ветра, температуру окружающего воздуха и т.д.);

- наименование, цель отбора; ссылку на документ в соответствии с которым произведен пробоотбор; пробоотборное устройство; посуда; шифр пробы (при необходимости);

- должность, фамилию специалиста, отобравшего пробу.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Элюент А (подвижная фаза) – объемное соотношение ацетонитрила, трифторуксусной кислоты и бидистиллированной воды 20:5:75. К 20 см^3 ацетонитрила добавляют 5 см^3 1 %-ной трифторуксусной кислоты и 75 см^3 бидистиллированной воды.

10.1.2 Элюент Б (подвижная фаза) – объемное соотношение ацетонитрила, кислоты трифторуксусной и бидистиллированной воды 90:5:5. К 90 см^3 ацетонитрила добавляют 5 см^3 1 %-ного раствора трифторуксусной кислоты и 5 см^3 бидистиллированной воды.

10.1.3 Приготовление 1 %-ного (по объему) раствора кислоты трифторуксусной.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 наливают 30–40 см^3 бидистиллированной воды, осторожно по каплям вносят 1 см^3 концентрированной кислоты трифторуксусной и доливают до метки бидистиллированной водой.

10.1.4 Приготовление 5 %-ного раствора натрия тетрабората.

В мерной колбе вместимостью 100 см³ растворяют 5 г натрия тетрабората в небольшом количестве бидистиллированной воды и доводят водой до метки.

10.1.5 Приготовление бидистиллированной воды производится в приборе «Водолей» или аналогичном. Качество получаемой воды контролируется встроенным датчиком электропроводности и составляет не более 0,20 мкСм/см. Соответствующую аликвоту бидистиллированной воды вводят в хроматограф. Наличие на хроматограмме пиков веществ указывает на непригодность данной партии воды к использованию для выполнения анализа.

10.2 Подготовка аппаратуры

Подготовку хроматографа к работе и включение компьютера проводят в соответствии с руководством по эксплуатации. На компьютере в программе управления создают метод анализа с использованием абсолютной градуировки согласно описанию программного обеспечения.

Хроматографическую систему включают и прокачивают элюент до получения стабильной базовой линии.

Для удаления растворенных газов все растворители непосредственно перед анализом пропускают через модуль дегазатора.

Ввод пробы в колонку осуществляют через инжектор с помощью микрошприца вместимостью 100 мм^3.

10.3 Приготовление градуировочных растворов

Перед приготовлением основных градуировочных растворов фенола и его производных препараты фенолов и ацетонитрил необходимо выдержать в течение двух часов при комнатной температуре.

Навески по 50,0±0,5 мг 4-хлорфенола, 4-этилфенола, 3-метилфенола, 2,4-дихлорфенола, 2,6-дихлорфенола, 2,4,5-трихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола, пентахлорфенола количественно переносят в мерные колбы вместимостью 100 см^3, растворяют в небольшом количестве ацетонитрила и доводят до метки.

Внесение 4-метилфенола производится дозатором пипеточным одноканальным переменного объема, для этого набирается 0,050 см^3 4-метилфенола и вносится в 100 см^3 ацетонитрила.

Для градуировки используется смесь 3-метилфенола и 4-метилфенола в соотношении 1:1.

Концентрации растворов индивидуальных фенолов в колбах составляют 500 мкг/см^3.

Для приготовления рабочих градуировочных растворов используют бидистиллированную воду.

10.3.1 Раствор смеси фенолов готовят из аттестованных растворов фенола, 3-метилфенола, 4-метилфенола, 2-хлорфенола, 4-хлорфенола, 4-этилфенола, 2,4-дихлорфенола, 2,6-дихлорфенола, 2,4,5-трихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола, пентахлорфенола с концентрацией 500 мкг/см^3.

10.3.2 Рабочий градуировочный раствор фенолов концентрации C_1.

В мерную пробирку вместимостью 10 см^3 дозатором пипеточным одноканальным переменного объема вносят по 0,20 см^3 аттестованных растворов фенола, 3-, 4-метилфенола, 2-хлорфенола, 4-хлорфенола, 4-этилфенола, 2,6-дихлорфенола, 2,4-дихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола, 2,4,5-трихлорфенола, пентахлорфенола концентрации 500 мкг/см^3. Затем градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 раствор в пробирке доводят до 3,0 см^3 бидистиллированной водой. Концентрация фенолов в растворе составит 33,3 мкг/см^3. В 0,3 см^3 полученного раствора содержится 10,0 мкг каждого фенола. Раствор готовят непосредственно перед применением.

10.3.3. Рабочий градуировочный раствор фенолов концентрации C_2.

Дозатором пипеточным одноканальным переменного объема вносят 0,3 см^3 C_1 в мерную пробирку, затем туда же пипеткой вместимостью 5 см^3 добавляют 2,7 см^3 бидистиллированной воды и тщательно перемешивают. Концентрация фенолов в растворе составит 3,33 мкг/см^3. В 0,3 см^3 этого раствора содержится 1,0 мкг каждого фенола. Готовят непосредственно перед применением.

10.3.4 Рабочий градуировочный раствор фенолов концентрации C_3.

Дозатором пипеточным одноканальным переменного объема вносят 0,3 см^3 C_2 в мерную пробирку, затем туда же пипеткой вместимостью 5 см^3 добавляют 2,7 см^3 бидистиллированной воды и тщательно перемешивают. Концентрация фенолов в растворе составит 0,33 мкг/см^3. В 0,3 см^3 этого раствора содержится 0,1 мкг каждого фенола. Готовят непосредственно перед применением.

10.4 Установление градуировочной зависимости

Градуировочную характеристику (зависимость площади пика на хроматограмме от массы фенола в пробе) устанавливают по серии, состоящей из 6 градуировочных образцов, приготовленных согласно таблице 2. Масса фенолов в 0,3 $см^3$ градуировочного образца соответствует их концентрации в воде (мг/$дм^3$) при анализе пробы объемом 1,0 $дм^3$.

Т а б л и ц а 2 – Приготовление градуировочных образцов смеси фенолов

Номера градуировочных образцов	1	2	3	4	5	6
Объем ($см^3$) градуировочных растворов C_1=33,3 мкг/$см^3$ (m=10,0 мкг/0,3 $см^3$)					1,5	3,0
Объем ($см^3$) градуировочных растворов C_2=3,33 мкг/$см^3$ (m=1,0 мкг/0,3 $см^3$)			1,5	3,0		
Объем ($см^3$) градуировочных растворов C_3=0,33 мкг/$см^3$ (m=0,1 мкг/0,3 $см^3$)	1,5	3,0				
Объем ($см^3$) бидистиллированной воды	1,5	0	1,5	0	1,5	0
Масса каждого из фенолов в 0,3 $см^3$ градуировочного образца, мг, соответствующая их концентрации в мг/$дм^3$ при анализе пробы воды объемом 1,0 $дм^3$	0,00005	0,0001	0,0005	0,001	0,005	0,01

Градуировочные образцы вводят в жидкостной хроматограф и анализируют при следующих условиях:

- объем экстракта для анализа, $см^3$..... 0,1;

-температура колонки, ºС 25;

- скорость потока, $см^3$/мин.....1,0;

- режим градиентного элюирования: линейный градиент от элюента А до элюента Б продолжительностью 25 минут

-длина волны спектрофотометрического детектора:

при одноволновом детектировании – 220 нм;

при четырехволновом детектировании – 220, 230, 254, 280 нм.

Типичная хроматограмма смеси фенолов и примерные времена удерживания фенолов приведены на рисунке (Приложение Г).

По результатам анализа градуировочных образцов (таблица 2) строят зависимость, откладывая по оси абсцисс концентрацию (X_i, мг/$дм^3$) определяемого компонента, а по оси ординат площадь пика (Y, мв) для данного вещества.

Градуировочную зависимость рассчитывают методом наименьших квадратов и описывают линейным уравнением:

$$X=Y\cdot K, \qquad (1)$$

где K – градуировочный коэффициент, который используется при вычислении результатов по формуле (3).

10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику проверяют не реже одного раза в шесть месяцев, а также при смене партии реактивов, замене колонок, после ремонта прибора.

Проверку стабильности градуировочной характеристики проводят перед анализом каждой серии проб по результатам хроматографирования

одного из градуировочных образцов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное значение концентрации отличается от аттестованного значения не более чем на 0,5 Δ.

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

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

Контроль стабильности времени удерживания фенолов проводится по хроматограммам градуировочных растворов в соответствии с 10.4, которые анализируют в течение рабочего дня 2–3 раза, чередуя с анализом рабочих проб. При этом отклонение времени удерживания ($t \pm \Delta t$) от первоначального не должно превышать 5 %.

11 Выполнение измерений

11.1 Перед отбором проб патроны Диапак П активируют, прокачивая через них с помощью шприца последовательно 10 $см^3$ перегнанного ацетона и 20 $см^3$ бидистиллированной воды. Подготовленный патрон может храниться с герметично закрытыми концами не более 28 сут в холодильнике.

11.2 Твердофазное концентрирование фенолов из воды.

11.2.1 Собирают систему для экстракции (см. Приложение А). Отфильтрованную через мембранный фильтр пробу воды объемом 1000 $см^3$ переносят в склянку Вульфа с присоединенным патроном, пропускают со скоростью 200 $см^3$/ч с помощью перистальтического насоса, регулируя

скорость краном. После пропускания пробы промывают склянку Вульфа 20 см^3 бидистиллированной воды и пропускают через патрон. Затем систему разъединяют, остатки воды из патрона выдувают шприцем. Промывная вода сливается через насос в канализацию.

Если анализ не может быть проведен немедленно, патрон закрывают с обоих концов заглушками. Полученную таким образом пробу фенолов можно хранить в холодильнике не более 28 сут.

11.2.2 Для вымывания фенола с сорбента через патрон по каплям шприцом прокачивают 5 см^3 перегнанного ацетона, собирая элюат в пробирку. При анализе серии проб можно использовать полуавтоматическое устройство (см. Приложение Б). Сконцентрированные на патроне фенолы переходят в ацетоновый раствор.

После окончания элюирования фенолов патрон промывают 20 см^3 бидистиллированной воды, закрывают патрон с двух сторон заглушками и оставляют на хранение. Промывные воды выбрасывают.

11.2.3 В элюат добавляют 1 каплю 5%-ного тетрабората натрия и затем раствор концентрируют в токе азота или гелия до полного исчезновения запаха ацетона. Для концентрирования используют устройство, описанное в Приложении В.

С помощью градуированной пипетки вместимостью 1,0 см^3 измеряют объем водного остатка в пробирке и доводят измеренный объем до 0,3 см^3 смесью бидистиллированной воды и ацетонитрила в соотношении 9:1. Полученный раствор анализируют методом ВЭЖХ при условиях, приведенных в 10.4.

11.2.4 Для каждой партии патронов Диапак (10–20 штук) определяют коэффициент извлечения фенолов из воды. Для этого выбирают три патрона из упаковки и проводят на них извлечение внесенных в воду фенолов. Для внесения фенолов используют речную воду без фенолов (прокипяченную в течение 30 мин). В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 наливают 4/5 объема бесфенольной воды, вносят раствор фенолов, содержащий

по 1,0 мкг каждого вещества, и доливают до метки. Раствор переносят в склянку Вульфа с патроном Диапак П и проводят операции извлечения в соответствии с 11.2.1–11.2.3. Получают хроматограммы и рассчитывают площади пиков для каждого определяемого вещества. Вычисляют среднее значение площади пика для каждого вещества по трем пробам и после этого рассчитывают коэффициент извлечения *(R_i)* для каждого из веществ по формуле:

$$R_i = \frac{C_{gi}}{C_i}, \qquad (2)$$

где C_{gi} –концентрация фенола, внесенного в раствор, мг/дм^3;

C_i – концентрация фенола в растворе, полученная после извлечения, мг/дм^3.

Полученный коэффициент извлечения используют для расчета концентрации веществ, полученных при исследовании проб воды с данной партией Диапак.

Коэффициент извлечения хлорфенолов – от 0,6 до 1.

12 Обработка результатов измерений

12.1. Идентификация пиков фенолов

Идентификацию компонентов пробы проводят в два этапа. На первом этапе проводится сравнение времени удерживания на основной хроматограмме пробы (отснятой при волне 220 нм) с временем удерживания компонентов на аналогичной хроматограмме градуировочного раствора. Если время удерживания соединения соответствует времени удерживания градуировочного раствора, то идентификация считается положительной. Ширина окна времени удерживания компонентов градуировочного раствора, используемого для идентификации, действительна в ходе дня.

На втором этапе идентификацию пиков фенолов проводят по волновой характеристике путем сравнения соотношений интенсивностей пиков при различных длинах волн в анализируемых пробах и в градуировочных растворах (Приложение Д).

Если приведенные в Приложении Д соотношения интенсивностей длин волн при анализе неизвестных проб воды не соблюдаются, то приписывать данный пик конкретному веществу нельзя, в журнале производят запись: «массовая концентрация менее 0,00005 мг/дм^3».

12.2 Количественный расчет концентрации каждого фенола X_i выполняет оператор по градуировочной характеристике по формуле:

$$X_i = \frac{K \cdot A}{R_i}, \qquad (3)$$

где X_i – концентрация фенола в воде, мг/дм^3,

K – градуировочный коэффициент;

A – площади пиков фенолов на хроматограммах;

R_i – коэффициент извлечения данного фенола.

13 Оформление результатов измерения

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование при P=0,95, представляют в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, \qquad (4)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов n определений, признанных приемлемыми (раздел 12);

$\pm\Delta$ – границы абсолютной погрешности методики, мг/дм^3 (значения границы относительной погрешности методики ± δ, %, приведены в таблице 1).

В случае, если содержание компонента меньше нижней границы диапазона измерений, производят следующую запись в журнале: «массовая концентрация фенолов менее 0,00005 мг/дм^3».

14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

14.1 Контроль повторяемости

Контроль повторяемости проводят при анализе контрольных проб и осуществляют для двух результатов измерений контрольной пробы:

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r \ , \qquad (5)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/дм^3;

r – значение предела повторяемости (таблица 3).

При превышении показателя повторяемости эксперимент повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

14.2. Контроль процедуры выполнения измерений

14.2.1. Контроль процедуры выполнения измерений проводится с использованием образцов для контроля.

Т а б л и ц а 3 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Наименование компонента	Диапазон измеряемых концентраций X, мкг/дм³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений) r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Фенол	от 0,00005 до 0,001 включ.	60	90
	от 0,001 до 0,01 включ.	40	60
2-хлорфенол 4-этилфенол 3,4-метилфенол 4-хлорфенол 2,4-дихлорфенол 2,6-дихлорфенол 2,4,5-трихлорфенол 2,4,6-трихлорфенол Пентахлорфенол	от 0,00005 до 0,001 включ.	70	95
	от 0,001 до 0,01 включ.	50	80

14.2.2 Образцами для контроля являются пробы, приготовленные на реальной воде, прокипяченной в течение 30 минут, не содержащие определяемые показатели. Добавку с аттестованным значением массовой концентрации фенолов вводят в пробу и проводят процедуру пробоподготовки по всем этапам.

14.2.2 Рассчитывают результат контрольной процедуры по формуле:

$$K_к = \left|\overline{X} - C\right|, \qquad (6)$$

где $\overline{X}$ – результат контрольного измерения содержания фенолов в образце для контроля (среднее арифметическое результатов повторных определений);

С – аттестованное значение образца для контроля.

14.2.3 Норматив контроля *К*, мг/дм^3, рассчитывают по формуле:

$$K = 0{,}8 \cdot \sqrt{(\Delta_{X'})^2 + (\Delta_X)^2}, \qquad (7)$$

где $\Delta_{X'}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации фенолов в пробе с добавкой, мг/дм^3;

Δ_X – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации фенолов в рабочей пробе, мг/дм^3.

14.2.4 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K. \qquad (8)$$

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

14.2.5 Периодичность оперативного контроля процедуры анализа и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R (таблица 3). При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725–2002 или МИ 2881–2004. Рекомендация. ГСИ. Методика количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание – Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

16 Затраты времени на проведение анализа

Для проведения одного анализа (пробоподготовка, хроматографирование) требуется 15 часов. Пробоподготовка анализа проводится в два этапа. Первый этап – это фильтрация пробы через мембранный фильтр и пропускание ее через патрон Диапак для экстракции фенолов на сорбенте (6 чел/ч). Второй этап – экстракция фенолов с патрона Диапак ацетоном и концентрирование экстракта (4 чел/ч).

Для подготовки хроматографа (приготовление элюентов, установление базовой линии), проведения контроля стабильности градуировочной

характеристики перед анализом, хроматографирования экстракта, обработки результатов требуется 4 часа.

Для подготовки реактивов, обработки посуды требуется 1 чел/ч.

Для проведения анализа серии из 8 проб при одномоментном фильтровании (при наличии достаточного количества фильтрационных установок), одномоментном экстрагировании, одномоментном элюировании и выпаривании в токе инертного газа, для подготовки реактивов, обработки посуды требуется на пробоподготовку 14 чел/ч и 10 чел/ч для хроматографирования, определения и вычисления концентрации веществ с учетом контроля стабильности градуировочной характеристики перед анализом.

Приложение А

Устройство для твердофазного концентрирования фенолов из проб воды на патроны Диапак

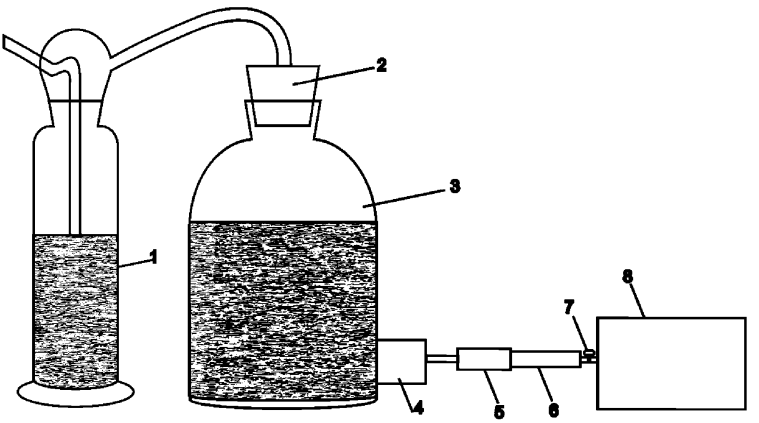


Рисунок А.1– Устройство для твердофазного концентрирования фенолов из проб воды на патроны Диапак П

1. Склянка для очистки газов, заполненная на 2/3 объема активированным углем марки БАУ-А .

2. Пробка со стеклянной трубкой, соединяется со склянкой для очистки газов.

3. Склянка Вульфа вместимостью 1000 см^3.

4. Пробка со стеклянной трубкой, соединенная с патроном через полихлорвиниловую трубку.

5. Патрон Диапак П.

6. Соединение патрона Диапак с краном через полихлорвиниловую трубку.

7. Кран, которым регулируется скорость фильтрации пробы через патрон Диапак.

8. Насос вакуумный. Через него происходит сброс профильтрованной пробы в канализацию.

Приложение Б

Полуавтоматическое устройство для элюирования фенолов с патронов

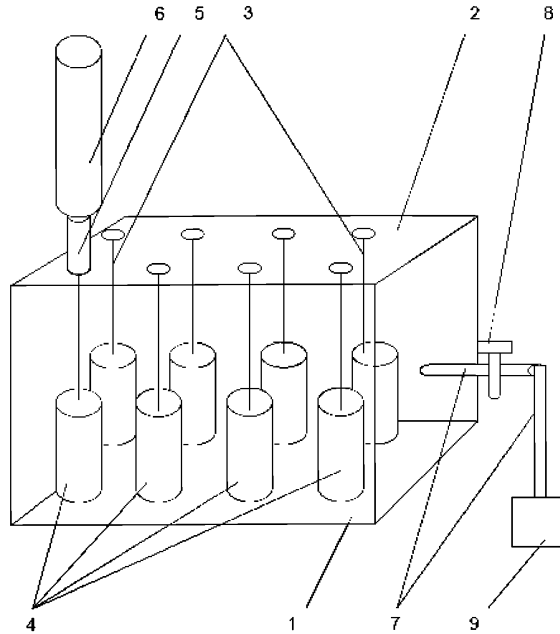


Рисунок Б.1− Полуавтоматическое устройство для элюирования фенолов с патронов:

1 – емкость;
2 – крышка;
3 – иглы;
4 – стаканчики;
5 – патроны Диапак;
6 – шприц;
7 – полихлорвиниловые трубки;
8 – кран;
9 – вакуум-насос.

Приложение В

Устройство для концентрирования проб в атмосфере инертного газа

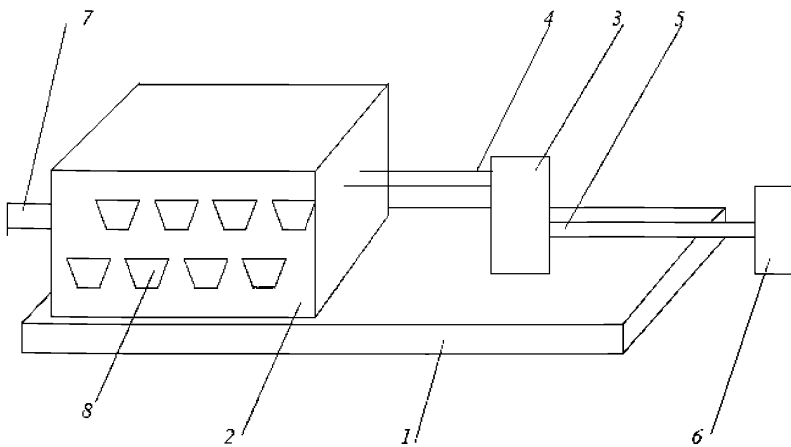


Рисунок В.1 − Устройство для концентрирования проб в атмосфере инертного газа:

1 – основание;

2 – контейнер для проб;

3 – ротаметр для измерения объемного расхода инертного газа;

4 – соединение ротаметра с контейнером через полихлорвиниловую трубку;

5 – подача инертного газа на ротаметр;

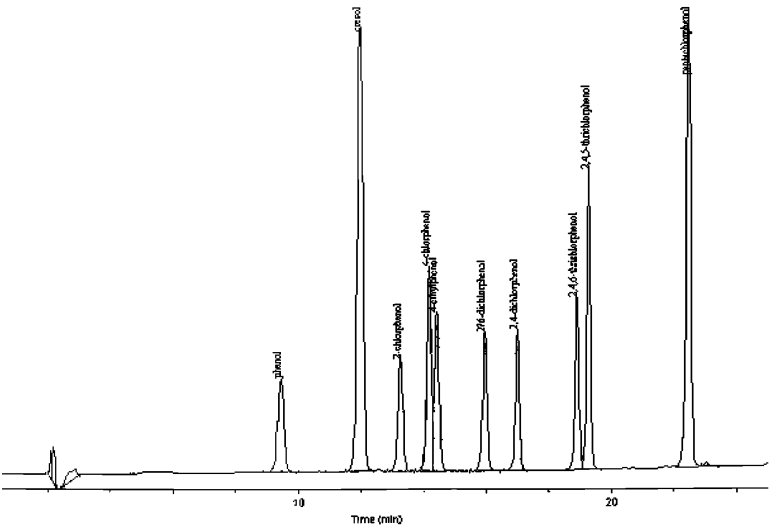
6 – баллон с инертным газом;

7 – трубка для сброса газа;

8 – выпарительные чашки.

Приложение Г

Хроматограмма смеси фенолов на колонке Диасфер-110-C_{10}CN длиной 250 мм



Примерное время выхода фенола и его производных

№ п/п	Наименование вещества	Время выхода пика (мин)
1	Фенол	9,1
2	3- , 4-метилфенол (п,м-	11,4
3	2-хлорфенол	12,8
4	4-хлорфенол	13,8
5	4-этилфенол	14,0
6	2,6-дихлорфенол	15,6
7	2,4-дихлорфенол	16,6
8	2,4,6-трихлорфенол	18,6
9	2,4,5-трихлорфенол	19,0
10	Пентахлорфенол	22,5

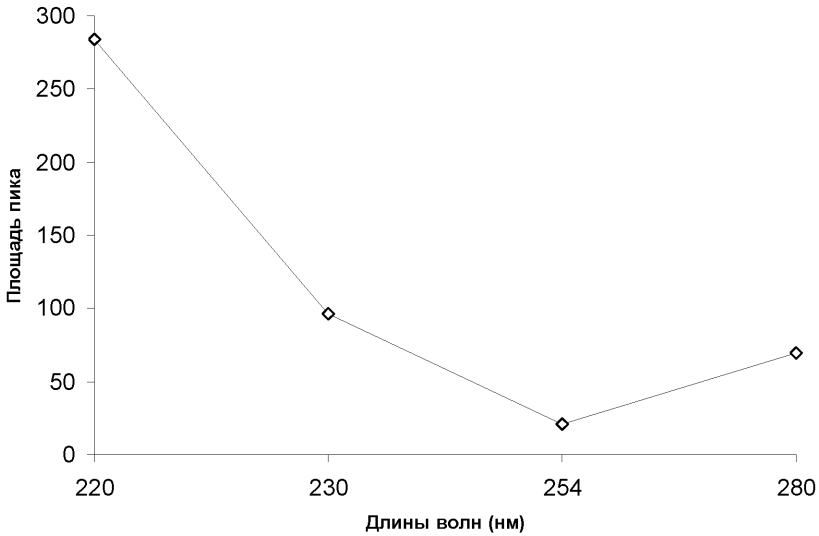
Приложение Д

(справочное)

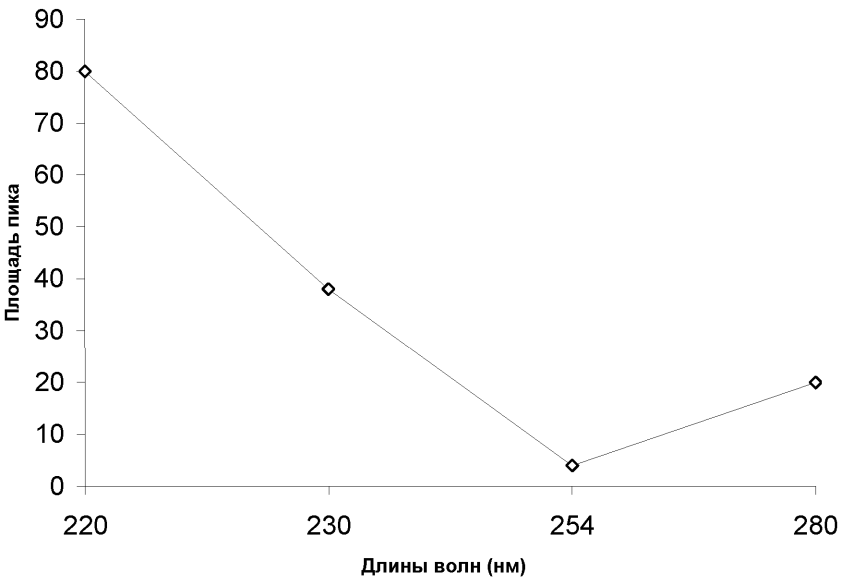
Соотношения интенсивностей длин волн для фенола и хлорфенолов при анализе градуировочных растворов (P=0,95; n=11)

Вещества	**Отношения интенсивностей длин волн**		
	220/230	**220/254**	**220/280**
Фенол	6,93±0,56	8,45±0,45	5,0±0,6
4-этилфенол	2,12±0,17	4,62±0,17	3,98 ± 0,08
3- , 4-метилфенол	2,96±0,05	9,5±1,1	4,03 ± 0,02
2-хлорфенол	4,31±0,12	13,5±1,3	3,2±1,1
4-хлорфенол	1,10±0,04	25,3±0,8	4,85 ± 0,09
2,6-дихлорфенол	3,16±0,06	22,9±2,1	3,34±0,03
2,4-дихлорфенол	1,12±0,04	34,1±5,6	3,37±0,03
2,4,6-трихлорфенол	1,80±0,02	34,5±1,5	5,98±0,06
2,4,5-трихлорфенол	1,46±0,04	24,1±2,0	5,76±0,07
Пентахлорфенол	2,08±0,16	13,8±1,2	29,3±1,7

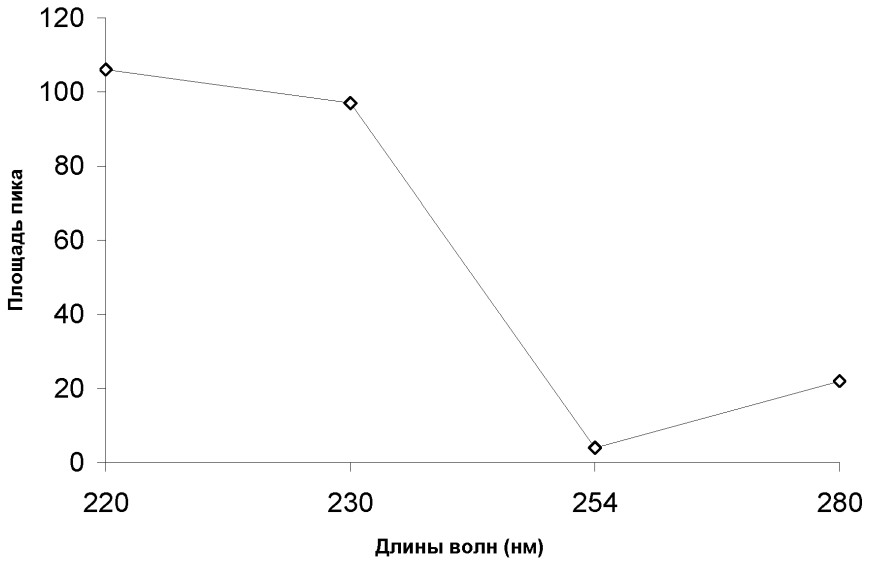
3-, 4 -метилфенол (п-,м-крезол)



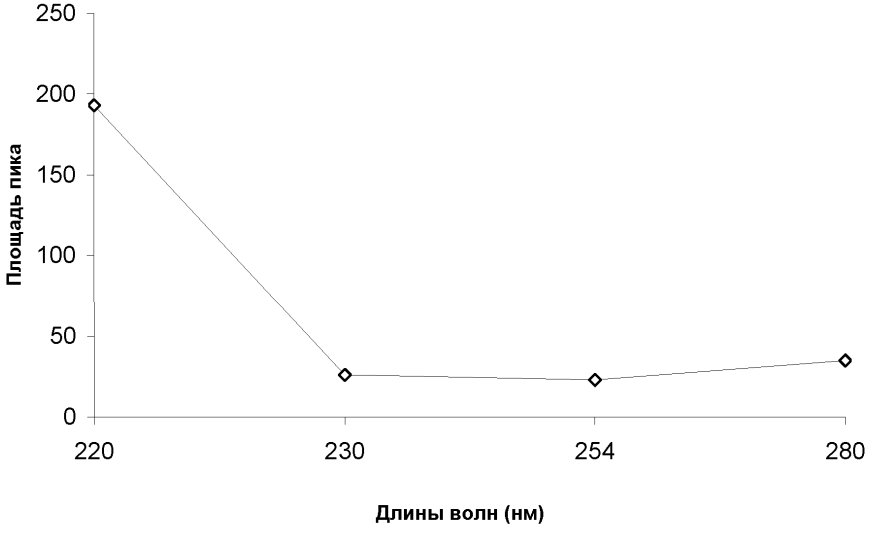
4-этилфенол (5 мкг)

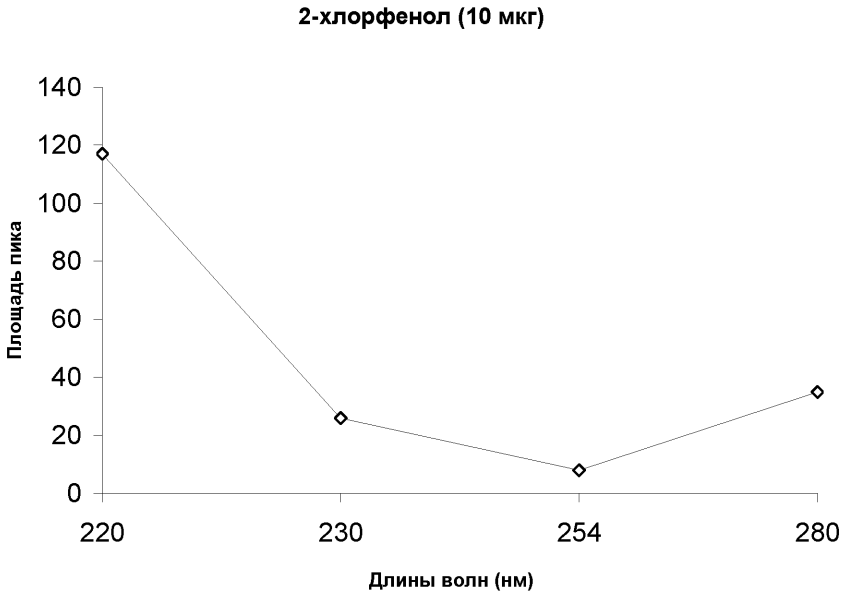


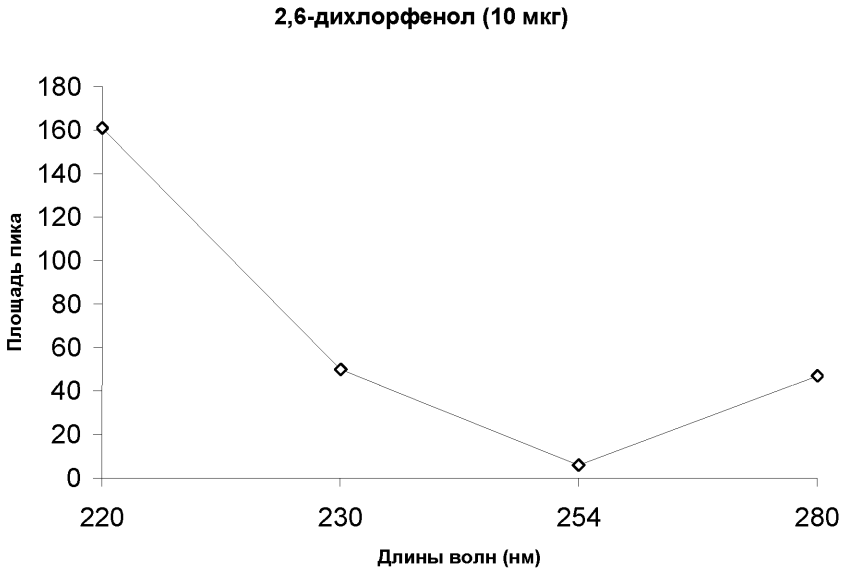
4-хлорфенол (5 мкг)



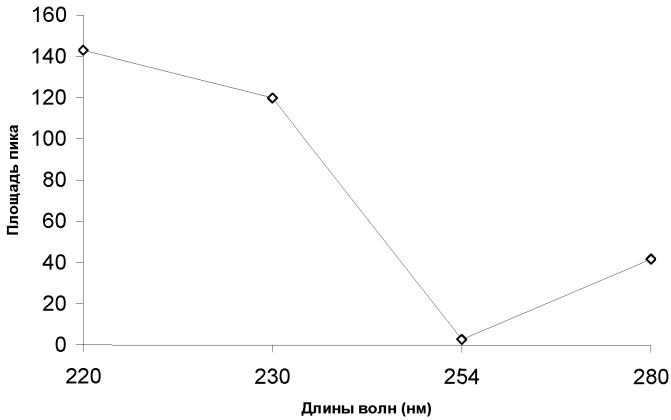
Фенол (10 мкг)



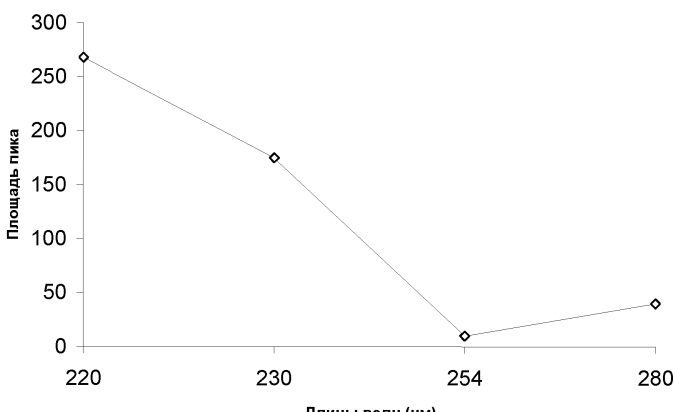

2-хлорфенол (10 мкг)
140
120
100
80
60
40
20
0
Площадь пика
220
230
254
280
Длины волн (нм)

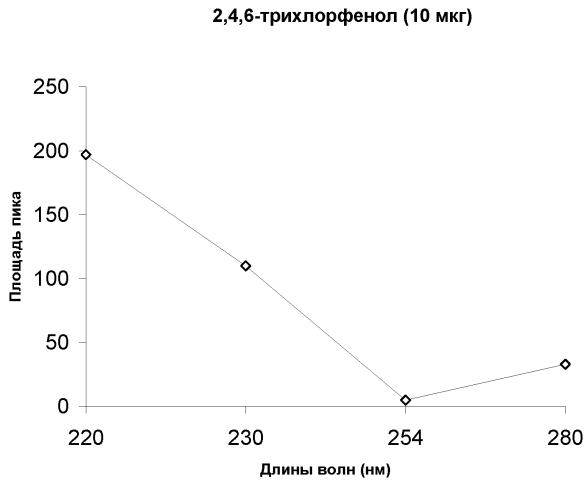

2,6-дихлорфенол (10 мкг)
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
Площадь пика
220
230
254
280
Длины волн (нм)

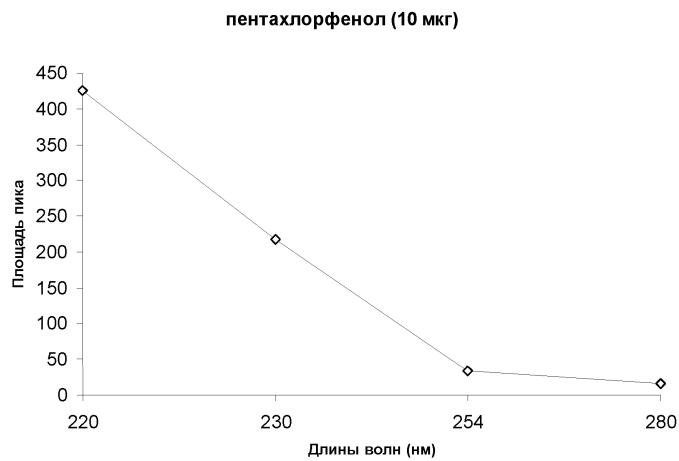
2,4-дихлорфенол (10 мкг)



2,4,5-трихлорфенол (10 мкг)




2,4,6-трихлорфенол (10 мкг)
250
200
150
100
50
0
Площадь пика
220
230
254
280
Длины волн (нм)


пентахлорфенол (10 мкг)
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
Площадь пика
220
230
254
280
Длины волн (нм)

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

Государственное учреждение
«Научно-производственное объединение «Тайфун»
(ГУ «НПО «Тайфун»)
249038, г. Обнинск Калужской обл., ул. Победы, 4
Телефон (48439) 4-42-01, факс (48439) 4-09-10

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений
№ 18.26 – 2010

Методика измерений массовой концентрации фенолов в водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с применением твердофазной экстракции,
разработанная Государственным учреждением «Хабаровский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды с функциями регионального специализированного метеорологического центра всемирной службы погоды» (ГУ «Хабаровский ЦГМС-РСМЦ»), Ленина ул., 18, Хабаровск, 680673 и
Государственным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ГУ «НПО «Тайфун»), Победы ул.,4, Обнинск Калужской обл., 249038,
предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в
РД 52.18.750–2010 «МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФЕНОЛОВ В ВОДАХ. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с применением твердофазной экстракции»:

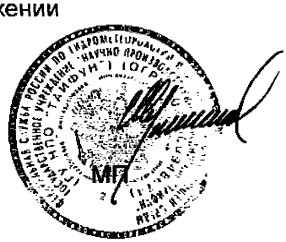
– аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009;

– общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения в соответствии с ГОСТ 17.1.3.13-86;

– правила контроля качества воды водоемов и водотоков в соответствии с ГОСТ 17.1.3.07-82.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

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

Генеральный директор  **В.М. Шершаков**

Приложение

к Свидетельству об аттестации методики (метода) измерений № 18.26–2010

Метрологические характеристики

РД 52.18.750–2010 «МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФЕНОЛОВ В ВОДАХ. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с применением твердофазной экстракции»

Погрешность измерений и её составляющих (значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности) приведены в таблице 1

Таблица 1

Наименование компонента	Диапазон измерений, X мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости), σ_r %	Показатель* воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение всех результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости) , σ_R %	Показатель точности измерений (границы, в которых находится погрешность), при P=0,95, ±δ %
Фенол	от 0,00005 до 0,001 включ.	21	33	66
	св. 0,001 до 0,01 включ.	15	22	44
2-хлорфенол 4-этилфенол	от 0,00005 до 0,001 включ.	25	35	70
3-,4- метилфенол 4-хлорфенол 2,4-дихлорфенол 2,6-дихлорфенол 2,4,5-трихлорфенол 2,4,6- трихлорфенол - Пентахлорфенол	от 0,001 до 0,01 включ.	18	30	60

* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P= 0,95 приведены в таблице 2

Таблица 2

Наименование компонента	Диапазон измерений, X мгк/дм^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений, r %	Предел воспроизводимости для двух результатов анализа, R %
Фенол	От 0,00005 до 0,001 включ.	60	90
	св. 0,001 до 0,01 включ.	40	60
2-хлорфенол 4-этилфенол	от 0,00005 до 0,001 включ.	70	95
3-,4- метилфенол 4-хлорфенол 2,4-дихлорфенол 2,6-дихлорфенол 2,4,5-трихлорфенол 2,4,6- трихлорфенол - Пентахлорфенол	от 0,001 до 0,01 включ.	50	80

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

– контроль исполнителем процедуры проведения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры проведения измерений приведен в документе на методику измерений.

Начальник ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» **А.Ф. Ковалев**

20.10.10

Подписано к печати 15.06.2011. Формат 60x84/16.
Печать офсетная. Печ. л. 2,5. Тираж 150 экз. Заказ № 15.
Отпечатано в ГУ «ВНИИГМИ-МЦД», г. Обнинск, ул. Королева, 6

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «ТАЙФУН»
(ФГБУ «НПО «ТАЙФУН»)

Победы ул., 4, г. Обнинск Калужской обл., 249038 Телефон: (484)397 15 40, факс: (484)394 09 10
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 18.11.750/01.00305-2011/2016

Методика измерений массовой концентрации фенолов в водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с применением твердофазной экстракции,
разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением «Дальневосточное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды» (ФГБУ «Дальневосточное УГМС»), Ленина ул., 18, Хабаровск, 680000 и
Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственным объединением «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун»), Победы ул., 4, г. Обнинск Калужской обл., 249038,
предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в
РД 52.18.750–2010 «Массовой концентрации фенолов в водах. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с применением твердофазной экстракции»;

- аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009;
- общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения в соответствии с ГОСТ 17.1.3.13-86;
- правила контроля качества воды водоемов и водотоков в соответствии с ГОСТ 17.1.3.07-82.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

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

Врио генерального директора М.П. В.С. Косых

Дата выдачи: 08.02.2016

Приложение
к свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений
№ 18.11.750/01.00305-2011/2016

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.18.750-2010 «Массовой концентрации фенолов в водах. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с применением твердофазной экстракции», соответствующие предъявляемым к ней метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1– Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений повторяемости, воспроизводимости, точности

Наименование компонента	Диапазон измерений, X мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратичное отклонение всех результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности измерений (границы, в которых находится погрешность), при P=0,95 ±δ, %
Фенол	от 0,00005 до 0,001 включ.	21	33	66
	св. 0,001 до 0,01 включ.	15	22	44
2-хлорфенол 4-этилфенол	от 0,00005 до 0,001 включ.	25	35	70
3-,4-метилфенол 4-хлорфенол 2,4-дихлорфенол 2,6-дихлорфенол 2,4,5-трихлорфенол 2,4,6-трихлорфенол Пентахлорфенол	от 0,001 до 0,01 включ.	18	30	60

* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях.

Таблица 2 – Значения пределов повторяемости и воспроизводимости

Наименование компонента	Диапазон измерений, X мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа) R, %
Фенол	от 0,00005 до 0,001 включ.	60	90
	св. 0,001 до 0,01 включ.	40	60
2-хлорфенол 4-этилфенол	от 0,00005 до 0,001 включ.	70	95
3-,4-метилфенол 4-хлорфенол 2,4-дихлорфенол 2,6-дихлорфенол 2,4,5-трихлорфенол 2,4,6-трихлорфенол Пентахлорфенол	от 0,001 до 0,01 включ.	50	80

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

– контроль исполнителем процедуры проведения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры проведения измерений приведен в документе на методику измерений.

Врио начальника ЦМТР А.Ф. Ковалев

gost.e-ecolog.ru