МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
(РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.18.800 – 2013

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОБАХ ВОДЫ

Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Обнинск
ФГБУ «ВНИИГМИ-МЦД»
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Хабаровский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды с функциями регионального специализированного метеорологического центра Всемирной службы погоды» (ФГБУ «Хабаровский ЦГМС-РСМЦ»), Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») Росгидромета

2 РАЗРАБОТЧИКИ Е. Г. Иванова, Л. Н. Артеменко, М. А. Запевалов, канд. хим. наук; Н. Н. Лукьянова, канд. хим. наук; Г. В. Власова, А. О. Корунов

3 СОГЛАСОВАН с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ Росгидромета .....

4 УТВЕРЖДЁН заместителем Руководителя Росгидромета 31.12.2013

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» Росгидромета Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.29.800/01.00305–2011/2013 выдано 24.12.2013

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 20.01.2014 за номером РД 52.18.800–2013

7 ВВЕДЁН ВПЕРВЫЕ

Содержание

1 Область применения ... 1
2 Нормативные ссылки ... 2
3 Термины и определения ... 3
4 Требования к показателям точности измерений ... 4
5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам и оборудованию, реактивам и материалам ... 5
6 Метод измерений ... 9
7 Требования безопасности, охраны окружающей среды ... 10
8 Требования к квалификации операторов ... 11
9 Требования к условиям измерений ... 11
10 Подготовка к выполнению измерений ... 12
10.1 Отбор и хранение проб ... 12
10.2 Подготовка лабораторной посуды ... 12
10.3 Приготовление растворов и реактивов ... 13
10.4 Подготовка хроматографа ... 14
10.5 Приготовление градуировочных растворов ... 14
10.6 Установление градуировочной характеристики ... 16
10.7 Контроль стабильности градуировочной характеристики ... 18
11 Порядок выполнения измерений ... 18
11.1 Экстракция ПАУ из пробы воды ... 18
11.2 Концентрирование экстракта пробы воды ... 19
11.3 Хроматографирование экстракта пробы воды ... 20
11.4 Определение коэффициента извлечения ПАУ из пробы воды ... 20
11.5 Холостое измерение ... 22
12 Обработка результатов измерений ... 22
13 Оформление результатов измерений ... 23
14 Контроль качества результатов измерений ... 24

14.1 Общие положения 24
14.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 25
14.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 26
15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 28
16 Затраты времени на проведение анализа 28
Приложение А (рекомендуемое) Форма сопроводительного талона при отборе проб воды 29
Приложение Б (справочное) Пример хроматограммы смеси ПАУ 30
Приложение В (обязательное) Соотношения интенсивности поглощения ПАУ в градуировочных растворах при различных длинах волн 31
Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.29.800 \ 01.00305–2011\2013 36

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОБАХ ВОДЫ

Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Дата введения – 2014–06–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), приведённых в таблице 1, в пробах воды поверхностных водных объектов и очищенных сточных вод (далее – вода) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

1.2 Диапазоны измеряемых значений массовой концентрации ПАУ, мкг/дм³, в пробах воды приведены в таблице 1.

1.3 Анализ проб воды с массовой концентрацией ПАУ, превышающей концентрации, указанные в таблице 1, проводят с разбавлением экстрактов в соответствии с 11.3.2 настоящего документа.

1.4 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, выполняющих измерения массовой концентрации ПАУ в воде.

Примечание – Предельно допустимая концентрация бенз(а)пирена в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,01 мкг/дм^3 в соответствии с ГН 2.1.5.2280, нафталина – 10 мкг/дм^3 и бифенила – 1,0 мкг/дм^3 в соответствии с ГН 2.1.5.1315.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

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

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

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

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

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

МИ 1317–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

РМГ 76–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

РМГ 61–2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

ПНД Ф 12.13.1–03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (Общие положения)

ГН 2.1.5.1315–03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

ГН 2.1.5.2280–07 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дополнения и изменения 1 к ГН 2.1.5.1315-03

3 Термины и определения

В настоящем руководящем документе применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **высокоэффективная жидкостная хроматография**; ВЭЖХ: Один из эффективных методов разделения сложных смесей веществ, широко применяемый как в аналитической химии, так и в химической технологии.

3.2 **полициклические ароматические углеводороды;** ПАУ: Органические соединения, для которых характерно наличие в химической структуре двух и более конденсированных бензольных колец.

3.3 **стандартный образец предприятия;** СОП: Аттестованный раствор ПАУ в ацетонитриле, предназначен для градуировки газовых и жидкостных хроматографов, контроля показателей точности выполняемых измерений при определении массовых концентраций ПАУ в воде.

4 Требования к показателям точности измерений

Погрешность измерений соответствует приписанным характеристикам, приведённым в таблице 1.

Таблица 1

Наименование определяемого ПАУ	Диапазон измерений X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости*(среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике) при P= 0,95 ± δ, %
Нафталин	От 0,02 до 2,0 включ.	12	15	30
Аценафтилен	От 0,02 до 2,0 включ.	8,5	11	22
Бифенил	От 0,005 до 0,5 включ.	11	13	26
2-метилнафталин	От 0,02 до 2,0 включ.	15	17	34
Аценафтен	От 0,02 до 2,0 включ.	7,2	11	22
Фенантрен	От 0,005 до 0,5 включ.	8,5	10	20
Антрацен	От 0,005 до 0,5 включ.	6,5	7,8	16
Флуорен	От 0,005 до 0,5 включ.	9,0	11	22
Флуорантен	От 0,005 до 0,5 включ.	7,7	11	22
Пирен	От 0,005 до 0,5 включ.	7,4	8,7	17
Хризен	От 0,005 до 0,5 включ.	10	15	30
Бенз(а)антрацен	От 0,005 до 0,5 включ.	7,0	10	20
Бенз(b)флуорантен	От 0,005 до 0,5 включ.	12	20	40
Бенз(k)флуорантен	От 0,005 до 0,5 включ.	12	20	40
Бенз(а)пирен	От 0,005 до 0,5 включ.	10	12	24
Дибенз(a,h)антрацен	От 0,005 до 0,5 включ.	12	15	30
Бенз(g,h,i)перилен	От 0,005 до 0,5 включ.	14	16	32
* Показатель воспроизводимости получен по результатам исследований в пяти лабораториях				

5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам и оборудованию, реактивам и материалам

5.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений:

- хроматограф жидкостный (например, типа Knauer серии Smartline) (далее – хроматограф), оборудованный следующими устройствами:

1) детектор спектрофотометрический 4-канальный (например, типа Smartline 2600) с записью спектра в диапазоне длин волн от 190 до 500 нм;

2) градиентный насос высокого давления (например, типа Smartline 1000) с низким уровнем пульсации потока, с точностью 0,5 % , воспроизводимостью значений скорости потока 0,1 %;

3) устройство для дегазации элюента с объёмом вакуумирующей камеры – менее 0,5 мл, с модулем дегазатора, рассчитанного на максимальные скорости элюирования, равные 10 и 50 мл/мин;

4) устройство для термостатирования колонок, позволяющее поддерживать температуру в диапазоне от 5 °С до 85 °С с точностью установки ± 0,3 °С;

5) хроматографическая колонка с обращённой фазой С18 (например, типа Диасфер – 110), длиной 250 мм, внутренним диаметром 4 мм, диаметром частиц 5 мкм;

6) устройство ввода пробы – шестипортовый, трёхканальный инжектор с дозировочной петлёй 0,10 $см^3$;

7) система управления хроматографом, сбора информации и обработки данных на базе персонального компьютера с программным обеспечением (например, типа EuroChrom).

- весы специального класса точности по ГОСТ Р 53228–2008 с наибольшим пределом взвешивания 210 г и пределами допустимой погрешности, равными:

1) ± 0,5 мг при взвешивании в интервале от 0,01 до 50 г включ.,

2) ± 1,0 мг при взвешивании в интервале от 50 до 200 г включ.,

3) ± 1,5 мг при взвешивании в интервале от 200 до 210 г включ.;

- гиря для юстировки весов массой 200 г типа Е 2 по ГОСТ OIML R 111-1–2009;

- барометр-анероид М-67 по ТУ 2504-1797–75;

- колба исполнения 2, класса 2 вместимостью 100 см³ по ГОСТ 1770–74;

- пробирка исполнения 2 вместимостью 5 см³ с ценой деления 0,1 см³ из химически стойкого стекла по ГОСТ 1770–74;

- цилиндры исполнения 1 вместимостью 10, 100 и 1000 см³ 1-го класса точности по ГОСТ 1770–74;

- пипетки градуированные типа 1 вместимостью 1 см³, 2 см³ и 5 см³ 2-го класса точности по ГОСТ 29228–91;

- термометр ртутный стеклянный лабораторный с диапазоном измерений от 0 °С до +150 °С и ценой деления 1 °С;

- груша-дозатор типа «Universal» (Alla France) вместимостью 100 $см^3$;

- микрошприцы типа «Hamilton» вместимостью 100 и 200 $мм^3$;

- дозатор пипеточный механический одноканальный переменного объёма от 0,02 до 0,2 $см^3$ типа Р 200 («Gilson»);

- ротаметр типа РМ по ГОСТ 13045–81.

Примечание – Допускается использование других средств измерений, обеспечивающих точность измерений, указанную в таблице 1.

5.2 При выполнении измерений применяют следующие вспомогательные устройства и оборудование:

- бидистиллятор стеклянный по ТУ 25-11-1592–81;

- бутылки из бесцветного и тёмного стекла под крышку с винтовой резьбой типа БВ-100, БВ-500 и БВ-1000 вместимостью 100, 500 и 1000 см³ по ГОСТ Р 51477–90;

- бутылка стеклянная с притёртой пробкой типа БП-100 вместимостью 100 см³ по ГОСТ Р 51477–90;

- воронка типа В диаметром 56 мм, высотой 80 мм по ГОСТ 25336–82;

- воронка типа ВД исполнения 3 вместимостью 2000 см³ по ГОСТ 25336–82;

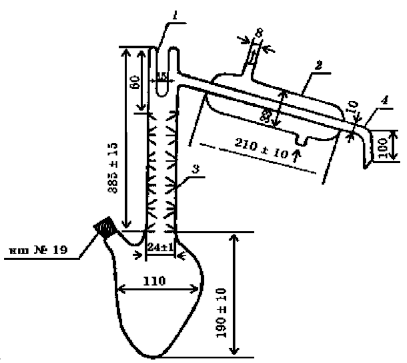
- дистиллятор по ТУ 61-1-721–79;

- орбитальный встряхиватель типа HS 260 или аппарат универсальный для встряхивания проб жидкостей АВУ-1 по ТУ 64-1-2451–72;

- печь муфельная (электропечь сопротивления лабораторная камерная) типа СНОЛ 3/11 с максимальной температурой нагрева 1150 °С и размерами рабочей камеры 150×200×100 мм;

- стаканы типа В исполнения 1 номинальной вместимостью 100 и 1000 см^3 по ГОСТ 25336–82;

- устройство для перегонки растворителей с основными размерами, приведёнными на рисунке 1;



1 – паз для термометра; 2 – холодильник; 3 – ёлочный дефлегматор; 4 – аллонж

Рисунок 1 – Устройство для перегонки растворителей

- фильтр мембранный ФМНЦ – 0,45 мкм по ТУ 9471-001-0021 2038-00;

- флаконы стеклянные вместимостью 1,5; 2 и 5 см³ с завинчивающимися крышками, снабжёнными прокладками с тефлоновым покрытием;

- холодильник бытовой;

- чашка выпарительная № 1 номинальной вместимостью 25 см³ по ГОСТ 9147–80;

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

Примечание – Допускается использование других вспомогательных устройств и оборудования, обеспечивающего точность измерений, указанную в таблице 1.

5.3 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

- СОП ПАУ в запаянных стеклянных ампулах по 1 см^3. Массовая концентрация ПАУ в ацетонитриле, мкг/см^3, и относительная погрешность аттестованного значения при P=0,95 приведены в таблице 2.

Таблица 2

Номер СОП	Наименование ПАУ	Массовая концентрация ПАУ, мкг/см^3	Относительная погрешность аттестованного значения при P=0,95, %
0101-03	2-Метилнафталин	200	5
0102-03	Антрацен	200	5
0103-03	Аценафтен	200	5
0104-03	Аценафтилен	200	5
0105-03	Бенз(а)антрацен	200	5
0106-03	Бенз(а)пирен	200	5
0107-03	Бифенил	200	5
0108-03	Дибенз(a,h)антрацен	100	10
0109-03	Нафталин	200	5
0110-03	Пирен	200	5
0111-03	Фенантрен	200	5
0112-03	Флуорантен	200	5
0113-03	Флуорен	200	5
0114-03	Хризен	200	5
0115-03	Бенз(b)флуорантен	200	5
0116-03	Бенз(k)флуорантен	200	5
0117-03	Бенз(g,h,i)перилен	100	10

- азот газообразный особой чистоты, 1- й сорт по ГОСТ 9293–74;

- ацетонитрил для жидкостной хроматографии о.с.ч. по ТУ 6-09-14-2167–84;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;
- натрий сернокислый х.ч. по ГОСТ 4166–76;
- натрия гидроокись х.ч. по ГОСТ 4328–77;
- кислота соляная х.ч. по ГОСТ 3118–77;
- кислота серная х.ч. по ГОСТ 4204–77;
- н-гексан о.с.ч. по СТП ТУ СОМР 2-046–07;
- универсальная индикаторная бумага с диапазоном определения pH от 0 до 12, производство «Лахема».

Примечание – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, имеющих метрологические характеристики, обеспечивающие погрешность измерений, указанную в таблице 1.

6 Метод измерений

6.1 Метод измерений основан на извлечении ПАУ из проб воды, идентификации ПАУ и определении их массовой концентрации в пробе воды методом ВЭЖХ.

6.1.1 Извлечение ПАУ из проб воды производят путём экстракции н-гексаном (далее – гексан).

6.1.2 Обезвоживание экстракта ПАУ проводят с применением прокалённого натрия сернокислого.

6.1.3 Концентрирование экстракта ПАУ производят путём высушивания его в токе инертного газа (азот).

6.1.4 Определение массовой концентрации ПАУ в полученном экстракте проводят методом ВЭЖХ на колонке Диасфер-110 с использованием в качестве подвижной фазы смеси ацетонитрила и воды.

6.1.5 Идентификацию ПАУ осуществляют по совпадению времени удерживания ПАУ на хроматограммах пробы воды и градуировочного раствора при длинах волн 254, 260, 280 и 290 нм (при четырёхволновом детектировании).

6.1.6 Определение массовой концентрации ПАУ проводят путём сравнения площадей пиков анализируемых и градуировочных растворов при длинах волн, указанных в 6.1.5.

6.2 Минимально детектируемые массовые концентрации ПАУ (равные границам нижних диапазонов измерения) приведены в таблице 1.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 Помещение для выполнения работ должно соответствовать требованиям пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004 и быть оснащено средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

7.2 Лабораторное помещение должно быть оборудовано вытяжной вентиляцией.

7.3 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 1-, 2- и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007. Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

7.4 Оператор должен пройти инструктаж в соответствии с ПНД Ф 12.13.1 и соблюдать меры предосторожности при работе с канцерогенными углеводородами, с пожароопасными растворителями, кислотами и щелочами.

7.5 Работы с органическими растворителями (гексаном и ацетонитрилом), приготовление градуировочных растворов ПАУ, подготовку проб воды для анализа (экстракцию, обезвоживание, концентрирование проб) производят в вытяжном шкафу.

7.6 После окончания работы, а также в случае попадания раствора на кожу или на стол, загрязнение смывают проточной водой с моющим средством, а затем обрабатывают участок кожи и рабочий стол техническим этиловым спиртом.

7.7 Оператор, выполняющий измерения на хроматографе, должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием, соблюдать требования электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019, а также соблюдать правила работы с сжатыми газами согласно ПНД Ф 12.13.1.

7.8 Градуировочные растворы, экстракты, а также сливы органических растворителей собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам.

8 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 допущенные к работе на жидкостном хроматографе.

9 Требования к условиям измерений

Выполнение измерений проводят при условиях:

- температура окружающего воздуха, °С.....22 ± 5;
- атмосферное давление, кПа (мм рт.ст.) от 84 до 106 (от 630 до 795);
- относительная влажность воздуха при 25 °С, %.....не более 80;
- напряжение в сети переменного тока, В.....220 ± 10;
- частота переменного тока в сети питания, Гц.....50 ± 1;
- заземление согласно руководству по эксплуатации на хроматограф;
- отсутствие вблизи хроматографа источников радиочастотного излучения, сильной вибрации, электрических и магнитных полей;

- отсутствие в лабораторном помещении агрессивных паров и ПАУ, указанных в таблице 1.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Отбор и хранение проб

10.1.1 Отбор проб воды производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

10.1.2 На бутылке из тёмного стекла вместимостью 1 $дм^3$ предварительно делают отметку, соответствующую объёму 1 $дм^3$. Бутылку заполняют пробой воды до отмеченного уровня.

Примечание – Для определения коэффициента извлечения ПАУ из воды по 11.4.1 необходимо отобрать 6 $дм^3$ пробы воды.

10.1.3 При отборе проб воды составляют сопроводительный талон по форме, рекомендуемой в приложении А.

10.1.4 Хранение проб воды производят в бутылках из тёмного стекла вместимостью 1 $дм^3$. Срок хранения проб при температуре от +4 °С до +8 °С составляет не более 3 суток.

10.2 Подготовка лабораторной посуды

10.2.1 Вновь полученную посуду промывают в мыльном растворе и кипятят в течение 1 ч в 1 %-ном растворе соляной кислоты. Затем ополаскивают дистиллированной водой до нейтральной реакции воды (pH от 6,5 до 7,0). Далее посуду промывают три раза небольшим количеством гексана, перегнанного в соответствии с 10.3.3 (объёмом от 0,5 до 10 $см^3$ в зависимости от объёма посуды). Посуду высушивают в вытяжном шкафу и хранят в закрытом состоянии.

10.2.2 Бутылки для отбора проб воды промывают концентрированной серной кислотой, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции и ополаскивают небольшим количеством перегнанного гексана.

10.3 Приготовление растворов и реактивов

10.3.1 Элюент А приготавливают добавлением к 70 $см^3$ перегнанного ацетонитрила 30 $см^3$ бидистиллированной воды.

10.3.2 Элюент Б приготавливают добавлением к 90 $см^3$ перегнанного ацетонитрила 10 $см^3$ бидистиллированной воды.

10.3.3 Гексан перегнанный приготавливают перегонкой гексана с отбором фракции, кипящей при температуре от 68,5 °С до 68,7 °С.

10.3.4 Натрий сернокислый безводный приготавливают прокаливанием натрия сернокислого в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 4 ч. Натрий сернокислый безводный хранят в герметично закрывающейся склянке не более 1 мес.

10.3.5 Раствор натрия сернокислого 10 %-ный приготавливают следующим образом:

- растворяют 100 г натрия сернокислого в 0,9 $дм^3$ бидистиллированной воды;

- раствор очищают экстракцией с 20 $см^3$ перегнанного гексана;

- после расслоения фаз раствор натрия сернокислого сливают в приготовленную бутылку с завинчивающей пробкой. Срок хранения раствора составляет не более 1 мес.

10.3.6 Раствор соляной кислоты 10 %-ный приготавливают из 37 %-ной концентрированной соляной кислоты плотностью 1,19 $г/см^3$ следующим образом:

- в мерную колбу вместимостью 100 см^3 наливают 50 см^3 бидистиллированной воды и приливают 23,7 см^3 концентрированной соляной кислоты;

- после охлаждения раствора до температуры лабораторного помещения объём раствора доводят бидистиллированной водой до 100 см^3;

- раствор переливают в стеклянную бутылку с притёртой пробкой. Срок хранения раствора составляет не более 1 мес.

10.3.7 Раствор гидроокиси натрия 10 %-ный приготавливают растворением 10 г гидроокиси натрия в 90 см^3 бидистиллированной воды. Срок хранения раствора составляет не более 1 мес.

10.3.8 Ацетонитрил перегнанный получают перегонкой ацетонитрила и отбором фракции, кипящей при температуре от 81,4 °С до 81,6 °С.

10.4 Подготовка хроматографа

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.

Включают хроматограф и вводят в хроматограф элюент А до получения стабильной базовой линии.

10.5 Приготовление градуировочных растворов

10.5.1 Для приготовления основного раствора смеси ПАУ (градуировочного раствора №1) используют СОП бенз(g,h,i)перилена, дибенз(a,h)антрацена с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 и антрацена, аценафтена, аценафтилена, бенз(а)антрацена, бенз(а)пирена, бифенила, без(b)флуорантена, бенз(k)флуорантена, 2-метилнафталина, нафталина,

пирена, фенантрена, флуорена, флуорантена, хризена с массовой концентрацией 200 мкг/см^3 (таблица 2).

10.5.1.1 В градуированную пробирку вместимостью 5 см^3 дозатором вносят следующее:

- 0,2 см^3 СОП нафталина, аценафтилена, аценафтена, 2-метилнафталина;

- 0,05 см^3 СОП антрацена, бенз(а)антрацена, бенз(а)пирена, бенз(b)флуорантена, бенз(к)флуорантена, бифенила, пирена, фенантрена, флуорантена, флуорена, хризена;

- 0,1 см^3 СОП дибенз(a,h)антрацена, бенз(g,h,i)перилена.

10.5.1.2 После внесения СОП объём раствора доводят до метки 3 см^3 ацетонитрилом.

10.5.2 Для приготовления градуировочного раствора № 2 в градуированную пробирку вместимостью 5 см^3 вносят пипеткой 1,5 см^3 основного градуировочного раствора № 1 и доводят объём до 3 см^3 ацетонитрилом.

10.5.3 Для приготовления градуировочного раствора № 3 в градуированную пробирку вместимостью 5 см^3 вносят пипеткой 0,3 см^3 основного градуировочного раствора № 1 и доводят объём до 3 см^3 ацетонитрилом.

10.5.4 Для приготовления градуировочного раствора № 4 в градуированную пробирку вместимостью 5 см^3 вносят пипеткой 0,3 см^3 градуировочного раствора № 2 и доводят объём до 3 см^3 ацетонитрилом.

10.5.5 Для приготовления градуировочного раствора № 5 в градуированную пробирку вместимостью 5 см^3 вносят пипеткой 0,3 см^3 градуировочного раствора № 3 и доводят объём до 3 см^3 ацетонитрилом.

10.5.6 Для приготовления градуировочного раствора № 6 в градуированную пробирку вместимостью 5 см^3 вносят пипеткой 0,3 см^3 градуировочного раствора № 4 и доводят объём до 3 см^3 ацетонитрилом.

10.5.7 Масса ПАУ, мкг, в градуировочных растворах (в 0,3 $см^3$ раствора) приведена в таблице 3. При соблюдении процедуры выполнения измерений (извлечение ПАУ из 1 $дм^3$ и концентрирование экстракта до объёма 0,3 $см^3$) это значение будет совпадать с массовой концентрацией определяемого ПАУ в пробе воды, мкг/$дм^3$.

Таблица 3

Наименование ПАУ	Масса ПАУ, мкг, в 0,3 $см^3$ градуировочного раствора					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Нафталин	4	2	0,4	0,2	0,04	0,02
Аценафтилен	4	2	0,4	0,2	0,04	0,02
Бифенил	1	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005
2-метилнафталин	4	2	0,4	0,2	0,04	0,02
Флуорен	1	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005
Аценафтен	4	2	0,4	0,2	0,04	0,02
Фенантрен	1	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005
Антрацен	1	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005
Флуорантен	1	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005
Пирен	1	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005
Хризен	1	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005
Бенз(a)антрацен	1	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005
Бенз(b)флуорантен	1	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005
Бенз(k)флуорантен	1	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005
Бенз(a)пирен	1	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005
Дибенз(a,h)антрацен	1	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005
Бенз(g,h,l)перилен	1	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005

10.5.8 Градуировочные растворы хранят при температуре от +4 °С до + 8 °С не более 3 мес.

10.6 Установление градуировочной характеристики

10.6.1. Градуировочную характеристику (зависимость площади пика на хроматограмме от массовой концентрации ПАУ в градуировочном растворе) устанавливают на серии, состоящей из 6 градуировочных растворов, приготовленных по 10.5.

Градуировочные растворы вводят в хроматограф и анализируют при следующих условиях:

– объём раствора составляет 20 мм^3;

– температура колонки + 25 °С.

Рекомендуемый режим градиентного элюирования:

– 100 % элюента А со скоростью 0,4 см^3/мин в течение 30 мин;

– увеличение скорости потока 100 % элюента А от 0,4 см^3/мин до 1,0 см^3/мин;

– линейный градиент от 100 % элюента А до 100 % элюента Б в течение 28 мин, скорость потока 1,0 см^3/мин;

– 100 % элюента Б со скоростью 1,0 см^3/мин в течение 2 мин;

– линейный градиент от 100 % элюента Б до 100 % элюента А в течение 25 мин, скорость потока 1,0 см^3/мин.

Аналитический сигнал регистрируют при четырёхволновом детектировании по поглощению при длинах волн 254, 260, 280, 290 нм.

Пример хроматограммы градуировочного раствора приведён в приложении Б.

10.6.2. С помощью программного модуля градуировки управляющей программы, используя метод наименьших квадратов, строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс Х площадь пика, а по оси ординат У – массу определяемого ПАУ в 0,3 см^3 раствора (массовую концентрацию в анализируемой пробе воды, мкг/дм^3).

Градуировочный график признается удовлетворительным, если значение коэффициента линейной корреляции не менее 0,98.

10.6.3 Устанавливают градуировочный коэффициент b, получаемый из отношения значений массовой концентрации ПАУ в анализируемой пробе воды $C_{ст}$, мкг/дм^3, (таблица 3) к площади пика ПАУ $S_{ст}$, по формуле

$$b = \frac{C_{ст}}{S_{ст}}. \qquad (1)$$

10.6.4 Градуировочный график проверяют не реже одного раза в 6 мес., а также при замене колонки, используемых реактивов и стандартных образцов, после проведения ремонтно-профилактических работ хроматографа и/или его детектора.

10.7 Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.7.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят перед анализом серии проб по результатам хроматографирования одного из градуировочных растворов указанных в таблице 3.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если отклонение времени удерживания от первоначального значения не превышает 5 %, а измеренное значение массовой концентрации ПАУ отличается от аттестованного значения не более чем на 15 %.

10.7.2 Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется, проводят повторное измерение этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего погрешность.

10.7.3 При повторном получении неудовлетворительного результата выясняют и устраняют причины его появления, после чего повторяют контроль с использованием другого градуировочного раствора.

10.7.4 При дальнейшем превышении допустимого отклонения устанавливают новую градуировочную характеристику по 10.6.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Экстракция ПАУ из пробы воды

11.1.1 Пробу воды объёмом 1 $дм^3$ переносят в делительную воронку вместимостью 2 $дм^3$. При помощи 10 %-ного раствора соляной кислоты или 10 %-ного раствора гидроокиси натрия, приготовленных

по 10.3.6 и 10.3.7, доводят pH воды до величины от 6 до 7 при контроле с помощью индикаторной бумаги. Приливают 100 $см^3$ 10 %-ного раствора натрия сернокислого, приготовленного по 10.3.5. Бутылку, в которой находилась проба, ополаскивают 10 $см^3$ перегнанного гексана, предназначенного для экстракции, объединяют гексан с пробой воды в делительной воронке.

11.1.2 Выполняют экстракцию на встряхивающем устройстве в течение 20 мин. Выдерживают пробу для расслаивания фаз в течение приблизительно 30 мин. Нижний водный слой сливают и отбрасывают. Верхний слой – гексановый экстракт – собирают в стеклянный стакан вместимостью 100 $см^3$. Делительную воронку ополаскивают от 1 до 2 $см^3$ гексана, объединяют этот объём с экстрактом в стакане.

11.1.3 Для обезвоживания гексанового экстракта в стакан добавляют прокалённый по 10.3.4 натрий сернокислый безводный при перемешивании стеклянной палочкой. Добавление натрия сернокислого безводного прекращают после полного исчезновения пены или эмульсии.

11.1.4 Обезвоженный гексановый экстракт сливают из стакана во флакон из тёмного стекла с притёртой или завинчивающейся пробкой, не допуская попадания воды во флакон, а натрий сернокислый промывают небольшим количеством перегнанного гексана, который объединяют с экстрактом.

11.1.5 Экстракты проб воды хранят в герметично закрытых флаконах из тёмного стекла в холодильнике при температуре от + 5 °С до + 10 °С. Срок хранения составляет не более 6 мес. Допускается хранить экстракты проб воды при комнатной температуре от 6 до 8 ч.

11.2 Концентрирование экстракта пробы воды

11.2.1 Гексановый экстракт пробы воды концентрируют в выпарительной чашке, удаляя гексан при комнатной температуре в слабом токе инертного газа (азот), избегая полного выпаривания.

После концентрирования гексанового экстракта до объёма от 0,1 до 0,2 см^3 в выпарительную чашку добавляют 0,5 см^3 ацетонитрила и продолжают выпаривание до полного отсутствия гексана.

11.2.2 Грушей-дозатором с помощью градуированной пипетки вместимостью 1 см^3 измеряют объём остатка, доводят в пипетке объём концентрата до 0,3 см^3 ацетонитрилом и переносят его во флакон с завинчивающейся крышкой.

11.2.3 Полученный раствор фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

11.3 Хроматографирование экстракта пробы воды

11.3.1 Аликвоту 20 мм^3 полученного по 11.2 концентрированного экстракта пробы воды вводят в хроматограф и анализируют методом ВЭЖХ при условиях элюирования, изложенных в 10.6.1.

11.3.2 При превышении верхнего предела аттестованного диапазона измеряемого значения массовой концентрации ПАУ экстракт пробы разбавляют ацетонитрилом.

11.4 Определение коэффициента извлечения ПАУ из пробы воды

11.4.1 При проведении анализа пробы воды происходят потери ПАУ. Во избежание получения заниженных результатов определений в формулу для расчёта результата анализа вводят коэффициент извлечения ПАУ K_i. Для определения K_i в две делительные воронки вносят по 1,0 дм^3 пробы воды. В одну из воронок пипеткой вместимостью 1,0 см^3 добавляют 0,3 см^3 одного из градуировочных растворов ПАУ. Содержимое воронки перемешивают. Пробы воды анализируют согласно 11.1. – 11.3.

Повторяют процедуру не менее трёх раз с новыми порциями пробы воды.

11.4.2 Рассчитывают разницу между площадью пика ПАУ в пробе воды с добавкой ПАУ и площадью пика, совпадающего по времени удерживания с данным ПАУ, в исходной пробе воды. Расчёт производят при рекомендуемой длине волны, где площадь пика имеет максимальное значение (таблица 4).

Ориентировочные значения K_i, приведены в таблице 4.

Таблица 4

Наименование ПАУ	Коэффициент извлечения ПАУ, K_i	Рекомендуемая длина волны, нм
Бифенил	0,71	254
Фенантрен	0,76	
Антрацен	0,92	
Бенз(b)флуорантен	0,69	
Пирен	0,74	260
Хризен	0,84	
Бенз(а)пирен	0,65	
Флуорен	0,84	
Нафталин	0,64	280
2-метилнафталин	0,74	
Флуорантен	0,72	
Бенз(а)антрацен	0,79	
Аценафтилен	0,73	290
Аценафтен	0,79	
Бенз(k)флуорантен	0,80	
Дибенз(a,h)антрацен	0,50	
Бенз(g,h,I)перилен	0,54	

Рассчитывают значение массовой концентрации ПАУ в пробе воды с добавкой C_{gi}, мкг/дм^3, по формуле

$$C_{gi} = b(S_{gi} - S_{0i}), \quad (2)$$

где S_{gi} – площадь пика ПАУ в пробе с добавкой;

S_{0i} – площадь пика в пробе воды без добавки.

11.4.3. По градуировочной зависимости определяют массовую концентрацию ПАУ в пробе воды с добавкой.

Рассчитывают K_i по формуле

$$K_i = \frac{\overline{C}_{gi}}{\overline{C}_i}, \quad (3)$$

где $\overline{C}_{gi}$ – среднее значение массовой концентрации ПАУ в пробах воды с добавкой, мкг/дм^3;

$\overline{C}_i$ – величина внесённой добавки, мкг/дм^3.

11.5 Холостое измерение

11.5.1 Холостое измерение проводят перед проведением анализа проб воды с целью проверки чистоты применяемых реактивов и посуды.

11.5.2 Для выполнения холостого измерения берут 1,0 дм^3 дистиллированной воды и проводят операции по 11.1 – 11.3.

11.5.2 Если на хроматограмме экстракта, полученного при холостом измерении, регистрируются пики, совпадающие по времени удерживания с пиками определяемых ПАУ, путём постадийного исследования устанавливают, какой из реактивов загрязнён, и проводят его очистку или замену на аналогичный из другой партии.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Идентификацию определяемых ПАУ осуществляют:

- по совпадению времени удерживания пика со временем удерживания аналогичного ПАУ на хроматограмме градуировочного раствора, полученного перед проведением серии анализов. Отклонение времени удерживания не должно превышать 5 %;

- путём сравнения соотношений интенсивности поглощения ПАУ при различных длинах волн на хроматограммах анализируемых проб

и градуировочных растворов. Отношения площадей пиков при различных длинах волн для ПАУ приведены в таблице В.1 (приложение В).

Если приведённые в таблице В.1 (приложение В) отношения площадей пиков на определённых длинах волн не соблюдаются, то приписывать данный пик конкретному ПАУ нельзя.

12.2. При расчёте массовой концентрации ПАУ в пробе воды в качестве расчётного параметра при обработке хроматограмм используют площадь пика, величина которой не должна выходить за пределы диапазона линейности детектирования.

Массовую концентрацию ПАУ в пробе воды X_i, мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X_i = \frac{C_i}{K_i}, \quad (4)$$

где C_i – массовая концентрация, полученная при расчёте по градуировочной зависимости, равная значению массовой концентрации ПАУ в пробе воды, мкг/дм^3.

12.3 Для расчёта массовой концентрации ПАУ используют градуировочную зависимость на длине волны, при которой поглощение определяемого ПАУ максимально (таблица 4).

12.4 Массовые концентрации определяемых ПАУ X_i, мкг/дм³, в пробе воды при разбавлении экстракта рассчитывают по формуле

$$X_i = \frac{C_i \cdot V_2}{K_i \cdot V_1}, \quad (5)$$

где V_1 – объём экстракта, взятый для разбавления, см^3;

V_2 – объём экстракта, полученный после разбавления, см^3.

13 Оформление результатов измерений

13.1 Конечный результат *А*, мкг/дм^3, представляют в соответствии с МИ 1317 по формуле

$$A = X_i \pm \Delta \text{ при } P=0,95, \quad (6)$$

где X_i – массовая концентрация ПАУ в пробе воды, рассчитанная по формуле (4), мкг/дм^3;

$\pm\Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерений, мкг/дм^3.

13.2 Значения приписанных характеристик погрешности измерений приведены в таблице 1.

13.3 Числовое значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности измерений.

13.4 В соответствии с РМГ 61 характеристики погрешности измерений выражают числом, содержащим не более двух значащих цифр.

13.5 Результаты измерений оформляют записью в рабочем журнале по установленной в лаборатории форме.

Если массовая концентрация ПАУ ниже нижней границы диапазона измерений, производят следующую запись в журнале: «массовая концентрация ПАУ менее … ».

Минимально определяемые массовые концентрации приведены в таблице 1.

14 Контроль качества результатов измерений

14.1 Общие положения

14.1.1 Контроль качества результатов измерений проводят в соответствии с РМГ 76.

14.1.2 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при проведении отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности).

14.1.3 Периодичность оперативного контроля процедуры выполнения измерений и процедуры контроля стабильности результатов измерений указывают в регламенте выполнения работ лаборатории.

14.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

14.2.1 Контроль повторяемости проводят при анализе контрольных проб.

14.2.2 Для приготовления контрольных проб в две делительные воронки вместимостью 2 дм^3 помещают по 1 дм^3 одной и той же воды. В каждую из проб вносят равные объёмы основного градуировочного раствора № 1.

14.2.3 При контроле повторяемости за результат анализа $\overline{X}$ принимают среднее арифметическое значение результатов измерения массовых концентраций ПАУ в двух пробах воды с одинаковой добавкой X_i, если выполняется условие приемлемости результатов в условиях повторяемости

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{|X_1 + X_2|} \le r, \qquad (7)$$

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

r – значения пределов повторяемости.

При превышении пределов повторяемости, указанных в таблице 5, эксперимент повторяют.

При повторном превышении пределов повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Таблица 5 – Диапазоны измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – пределов повторяемости, воспроизводимости

Наименование определяемого ПАУ	Диапазон измерений X, мкг/дм^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r_{nm}, %	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R_m, %
Нафталин	От 0,02 до 2,0 включ.	32	40
Аценафтилен	От 0,02 до 2,0 включ.	24	30
Бифенил	От 0,005 до 0,5 включ.	29	36
2-метилнафталин	От 0,02 до 2,0 включ.	40	47
Аценафтен	От 0,02 до 2,0 включ.	20	29
Фенантрен	От 0,005 до 0,5 включ.	24	29
Антрацен	От 0,005 до 0,5 включ.	18	22
Флуорен	От 0,005 до 0,5 включ.	25	30
флуорантен	От 0,005 до 0,5 включ.	21	30
Пирен	От 0,005 до 0,5 включ.	21	24
Хризен	От 0,005 до 0,5 включ.	28	41
Бенз(а)антрацен	От 0,005 до 0,5 включ.	19	29
Бенз(b)флуорантен	От 0,005 до 0,5 включ.	33	55
Бенз(k)флуорантен	От 0,005 до 0,5 включ.	32	54
Бенз(а)пирен	От 0,005 до 0,5 включ.	29	34
Дибенз(a,h)антрацен	От 0,005 до 0,5 включ.	34	41
Бенз(g,h,i)перилен	От 0,005 до 0,5 включ.	38	44

14.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

14.3.1 Оперативный контроль погрешности выполнения измерений проводят с использованием метода добавок путём сравнения результатов контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

14.3.2 Для проведения оперативного контроля погрешности в две делительные воронки вместимостью 2 дм^3 помещают по 1 дм^3 одной и той же пробы воды. В одну из воронок вносят добавку ПАУ.

14.3.3 Величина добавки выбирается таким образом, чтобы массовая концентрация определяемых ПАУ увеличилась по сравнению с исходной на величину от 50 % до 150 % и массовая концентрация в пробе воды с добавкой не выходила за верхний диапазон измерений настоящей методики.

При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений массовой концентрации определяемого ПАУ в пробе воды X и в пробе воды с внесённой известной добавкой $X_д$.

14.3.4 Результат оперативного контроля погрешности выполнения измерений $К_к$ признают удовлетворительным, если выполняется условие

$$K_к = | X_д - X - A_д | \le K , \quad (8)$$

где $X_д$ – массовая концентрация определяемого ПАУ в пробе воды с внесённой известной добавкой, мкг/дм^3;

X – массовая концентрация определяемого ПАУ в пробе воды, мкг/дм^3;

$A_д$ – добавка, внесённая в контрольную пробу воды, мкг/дм^3;

K – норматив оперативного контроля погрешности измерений.

14.3.5 Норматив контроля погрешности К, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K = 0{,}84\sqrt{(\Delta_{X'})^2 + (\Delta_X)^2} , \quad (9)$$

где $\Delta_{X'}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, соответствующие массовой концентрации ПАУ в пробе с добавкой, мкг/дм^3;

Δ_X – значения характеристики погрешности результатов измерений, соответствующие массовой концентрации ПАУ в пробе, мкг/дм^3.

14.3.6 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию (8), то процедуру анализа признают удовлетворительной.

14.3.7 При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R_m (таблица 5). 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 ГОСТ Р ИСО 5725-6 или МИ 2881.

16 Затраты времени на проведение анализа

Ориентировочные величины затрат рабочего времени, затрачиваемого одним оператором на проведение анализа одной пробы и серии из 8 проб воды представлены в таблице 6.

Таблица 6

Наименование операции	Затрата рабочего времени, ч,	
	на проведение анализа одной пробы воды	на проведение анализа серии из 8 проб воды
Перегонка гексана	От 1,0 до 1,5	От 1,5 до 2,0
Перегонка ацетонитрила	От 1,0 до 1,5	От 1,5 до 2,0
Прокаливание натрия сернокислого	От 3,5 до 4,0	От 3,5 до 4,0
Очистка дистиллированой воды	От 0,5 до 1,0	От 0,5 до 1,0
Приготовление рабочих и градуировочных растворов	От 2,0 до 3,0	От 2,0 до 3,0
Получение градуировочной зависимости	От 3,0 до 4,0	От 4,0 до 5,0
Экстракция ПАУ, концентрирование экстрактов	От 3,5 до 4,0	От 10,0 до 11,0
Выполнение хроматографических измерений	От 3,0 до 4,0	От 24,0 до 32,0
Обработка и оформление результатов измерений	От 0,5 до 1,0	От 1,0 до 2,0
Мытьё посуды	От 1,0 до 2,0	От 2,0 до 3,0
Итого	От 19 до 26	От 50 до 65

Приложение А
(рекомендуемое)

Форма сопроводительного талона при отборе проб воды

Сопроводительный талон №_____

Водоём (водоток)_____

Станция (пост)_____

Дата и время отбора пробы _____

Расход воды в водотоке_____ м/с.

Уровень воды в водоёме_____ м.

Скорость течения воды в водоёме_____ м/с.

Место отбора пробы _____

Глубина отбора пробы_____ м.

Створ – расстояние от левого берега _____ доли ширины реки.

Вид пробы (точечная, объединённая)_____

Вид пробоотборника_____

Общий объём пробы_____ $дм^3$.

Температура воды_____°С.

Водородный показатель (pH)_____ед.

Пробу отобрал_____

Приложение Б
(справочное)

Пример хроматограммы смеси ПАУ

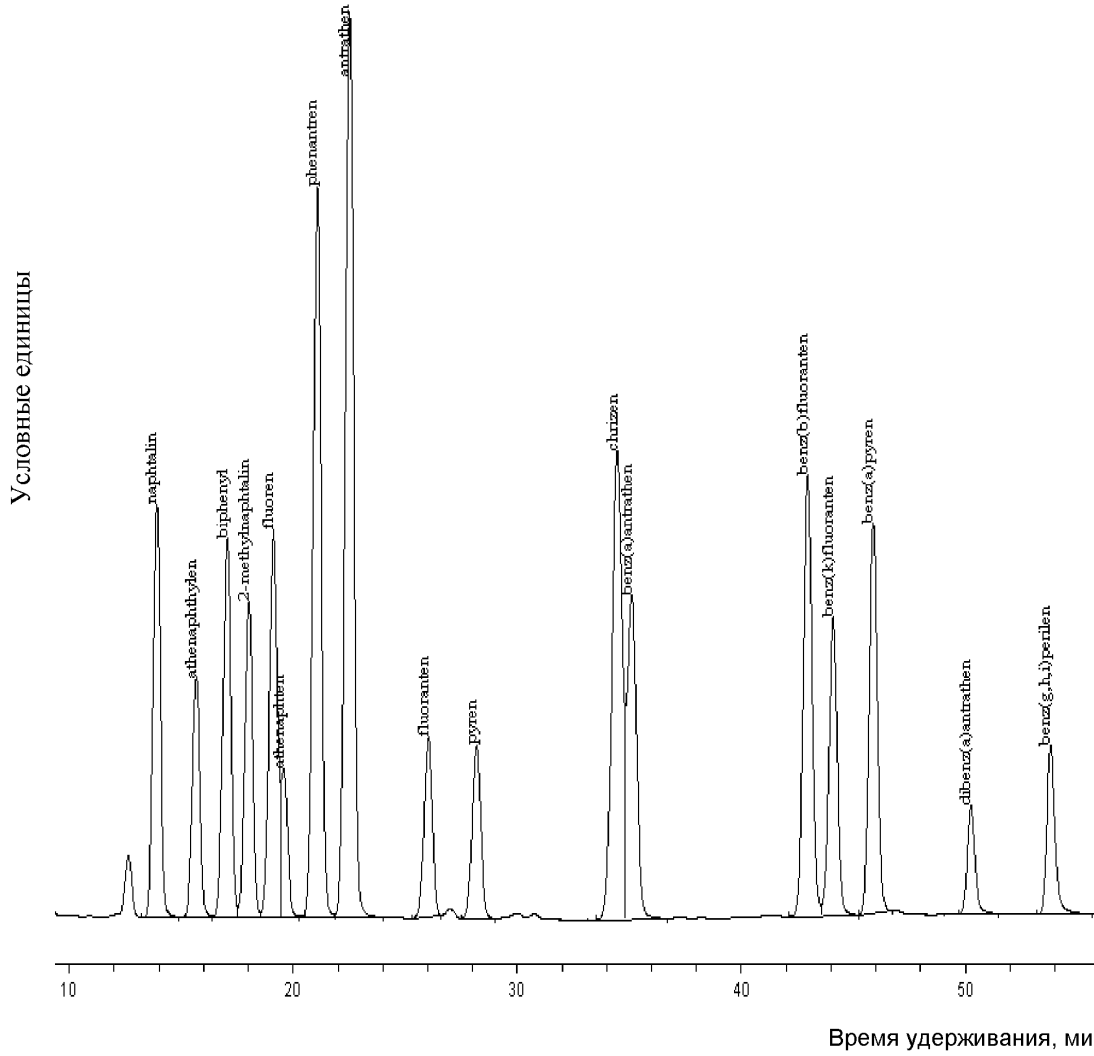


Рисунок Б.1 – Пример хроматограммы смеси ПАУ

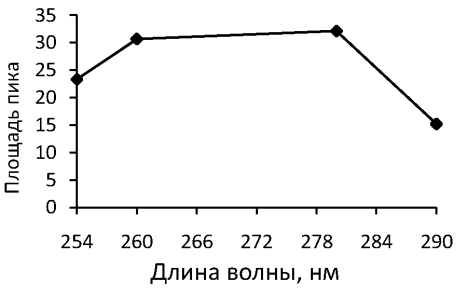
Приложение В

(обязательное)

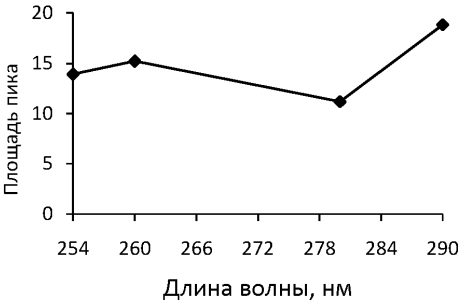
Соотношения интенсивности поглощения ПАУ в градуировочных растворах при различных длинах волн

Таблица В.1

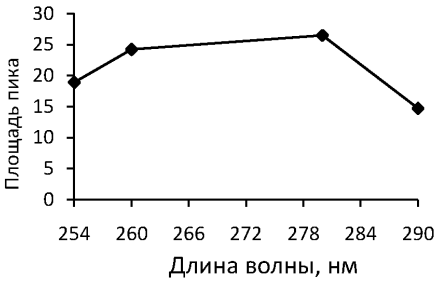
Наименование ПАУ	Отношения площадей пиков при различных длинах волн		
	254/260	254/280	254/290
Нафталин	0,77	0,73	1,50
Аценафтилен	0,92	1,24	0,74
Бифенил	1,29	9,34	33,2
2-метилнафталин	0,78	0,71	1,24
Флуорен	0,87	3,17	4,17
Аценафтен	0,67	0,23	0,21
Фенантрен	1,90	4,13	4,67
Антрацен	8,37	82,2	71,3
Флуорантен	1,11	0,65	1,05
Пирен	0,67	2,41	3,10
Хризен	0,72	5,41	6,73
Бенз(а)антрацен	1,03	0,52	0,67
Бенз(b)флуорантен	1,12	1,65	1,57
Бенз(k)флуорантен	1,49	1,40	0,90
Бенз(а)пирен	0,90	1,16	1,08
Дибенз(а,h)антрацен	0,68	0,18	0,12
Бенз(g,h,I)перилен	0,89	0,63	0,47



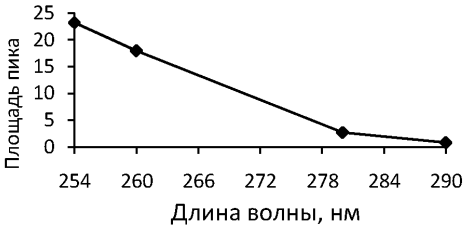
а)



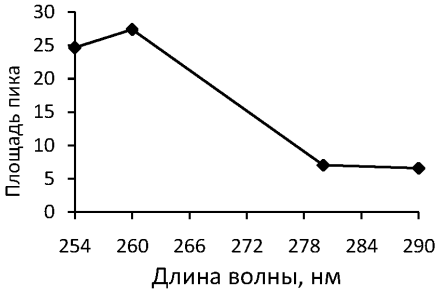
б)



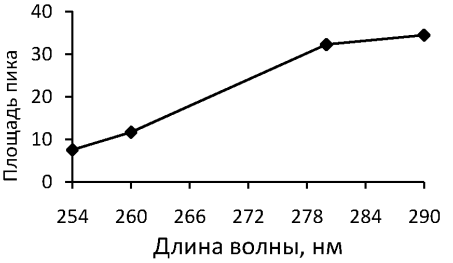
в)



г)



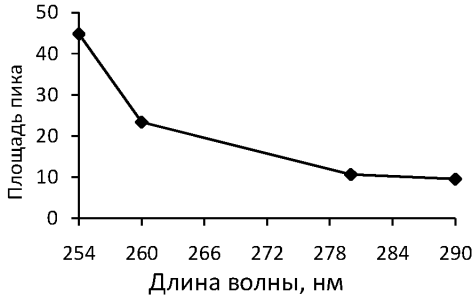
д)



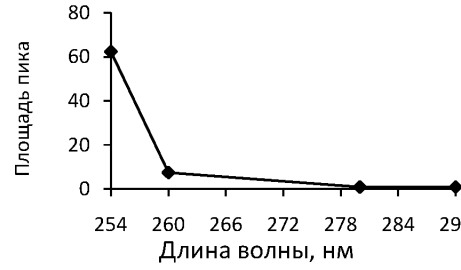
е)

а – нафталин, 2 мкг; б – аценафтилен, 2 мкг; в – 2-метилнафталин, 2 мкг;
г – бифенил, 0,5 мкг; д – флуорен, 0,5 мкг; е – аценафтен, 2 мкг.

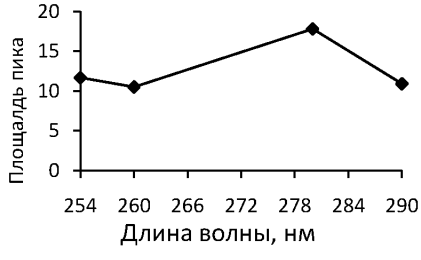
Р и с у н о к В.1, лист 1 – Зависимость интенсивности поглощения ПАУ в градуировочных растворах от длины волны



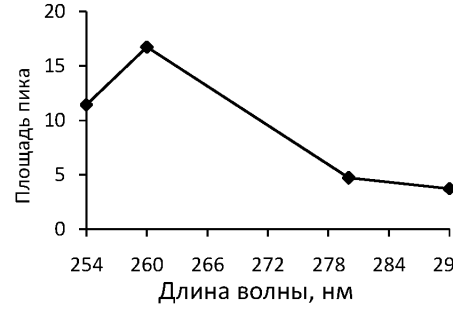
ж)



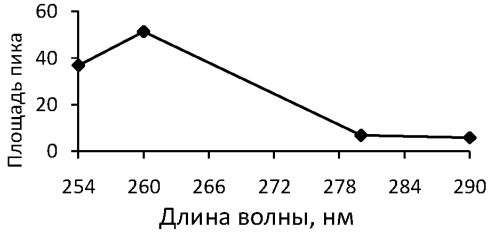
и)



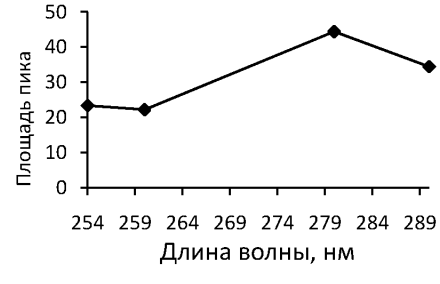
к)



л)



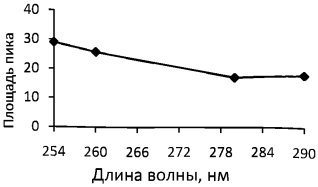
м)



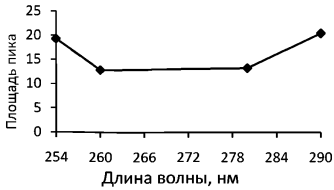
н)

ж – фенантрен, 0,5 мкг; и – антрацен, 0,5 мкг; к – флуорантен, 0,5 мкг;
л – пирен, 0,5 мкг; м – хризен 0,5 мкг; н – бенз(а)антрацен, 0,5 мкг.

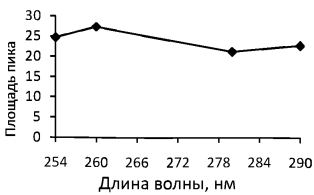
Р и с у н о к В.1, лист 2



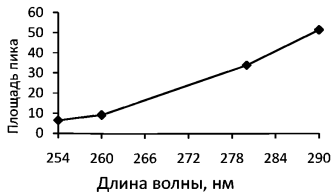
п)



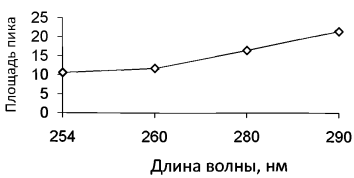
р)



с)



т)



у)

п – бенз(b)флуорантен, 0,5 мкг; р – бенз(k)флуорантен, 0,5 мкг;

с – бенз(а)пирен, 0,5 мкг; т – дибенз(a,h)антрацен, 0,5 мкг; у – бензперилен, 0,5 мкг.

Р и с у н о к В.1, лист 3

Ключевые слова: методика измерений, метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, массовая концентрация, полициклические ароматические углеводороды, пробы воды

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»)

Россия, 249038, г. Обнинск Калужской обл., ул. Победы, 4
телефон.: (48439) 71540, факс: (48439)40910, e-mail:gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО
об аттестации методики (метода) измерений
№ 18.29.800\ 01.00305-2011\2013

Массовая концентрация полициклических ароматических углеводородов в пробах воды. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии,
разработанная
Федеральным государственным бюджетным учреждением ФГБУ «НПО «Тайфун», Калужская обл., г. Обнинск, ул. Победы 4, 249038,
предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в
РД 52.18.800-2013 «Массовая концентрация полициклических ароматических углеводородов в пробах воды. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии»
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 «Методики (методы) измерений»

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

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

Дата выдачи:
Генеральный директор **В.М. Шершаков**



Приложение
к «Свидетельству об аттестации
методики (метода) измерений»
№ 18.29.800 \ 01.00305-2011\2013

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.18.800–2013 «Массовая концентрация полициклических ароматических углеводородов в пробах воды. Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии»,
соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблицах 1 и 2.

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

Наименование определяемого ПАУ	Диапазон измерений X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости*(среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике) при P= 0,95 ± δ, %
Нафталин	От 0,02 до 2,0 включ.	12	15	30
Аценафтилен	От 0,02 до 2,0 включ.	8,5	11	22
Бифенил	От 0,005 до 0,5 включ.	11	13	26
2-метилнафталин	От 0,02 до 2,0 включ.	15	17	34
Аценафтен	От 0,02 до 2,0 включ.	7,2	11	22
Фенантрен	От 0,005 до 0,5 включ.	8,5	10	20
Антрацен	От 0,005 до 0,5 включ.	6,5	7,8	16
Флуорен	От 0,005 до 0,5 включ.	9,0	11	22
Флуорантен	От 0,005 до 0,5 включ.	7,7	11	22
Пирен	От 0,005 до 0,5 включ.	7,4	8,7	17
Хризен	От 0,005 до 0,5 включ.	10	15	30
Бенз(а)антрацен	От 0,005 до 0,5 включ.	7,0	10	20
Бенз(b)флуорантен	От 0,005 до 0,5 включ.	12	20	40
Бенз(k)флуорантен	От 0,005 до 0,5 включ.	12	20	40
Бенз(а)пирен	От 0,005 до 0,5 включ.	10	12	24
Дибенз(a,h)антрацен	От 0,005 до 0,5 включ.	12	15	30
Бенз(g,h,i)перилен	От 0,005 до 0,5 включ.	14	16	32
* Показатель воспроизводимости получен по результатам исследований в пяти лабораториях				

Таблица 2 –Диапазоны измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – пределов повторяемости, воспроизводимости

Наименование определяемого ПАУ	Диапазон измерений X, мкг/дм^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r_{nm}, %	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R_m,%
Нафталин	От 0,02 до 2,0 включ.	32	40
Аценафтилен	От 0,02 до 2,0 включ.	24	30
Бифенил	От 0,005 до 0,5 включ.	29	36
2-метилнафталин	От 0,02 до 2,0 включ.	40	47
Аценафтен	От 0,02 до 2,0 включ.	20	29
Фенантрен	От 0,005 до 0,5 включ.	24	29
Антрацен	От 0,005 до 0,5 включ.	18	22
Флуорен	От 0,005 до 0,5 включ.	25	30
флуорантен	От 0,005 до 0,5 включ.	21	30
Пирен	От 0,005 до 0,5 включ.	21	24
Хризен	От 0,005 до 0,5 включ.	28	41
Бенз(а)антрацен	От 0,005 до 0,5 включ.	19	29
Бенз(b)флуорантен	От 0,005 до 0,5 включ.	33	55
Бенз(k)флуорантен	От 0,005 до 0,5 включ.	32	54
Бенз(а)пирен	От 0,005 до 0,5 включ.	29	34
Дибенз(a,h)антрацен	От 0,005 до 0,5 включ.	34	41
Бенз(g,h,i)перилен	От 0,005 до 0,5 включ.	38	44

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

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

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений РД 52.18.800 –2013.

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

Начальник ЦМТР МП **А.Ф. Ковалев**

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (РН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изм.	введения изм.

Подписано к печати 30.12.2014. Формат 60×84/16.
Печать офсетная. Печ. л. 2,56. Тираж 110 экз. Заказ № 67.

Отпечатано в ФГБУ «ВНИИГМИ-МЦД», г. Обнинск, ул. Королёва, 6.

gost.e-ecolog.ru