МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
31860—
2012**

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Метод определения содержания бенз(а)пирена

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» совместно с группой компаний «Люмэкс»

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды»)

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 15 ноября 2012 г. № 42)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Настоящий стандарт подготовлен на основе применения ГОСТ Р 51310—99 «Вода питьевая. Метод определения содержания бенз(а)пирена»

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 ноября 2012 г. № 1617-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 31860—2012 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2014 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2014

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы . . . 2
4 Отбор проб . . . 2
5 Порядок подготовки к проведению измерений . . . 3
6 Порядок проведения измерений . . . 4
7 Обработка результатов измерений . . . 5
8 Метрологические характеристики . . . 6
9 Оформление результатов измерений . . . 6
Приложение А (рекомендуемое) Условия хроматографического анализа . . . 8
Приложение Б (рекомендуемое) Правила проверки чистоты химических реактивов и способы их очистки . . . 9
Приложение В (обязательное) Правила измерения коэффициента извлечения бенз(а)пирена из пробы воды . . . 10
Библиография . . . 11

Поправка к ГОСТ 31860—2012 Вода питьевая. Метод определения содержания бенз(а)пирена

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Пункт 3. Таблица согласования	—	Узбекистан | UZ | Узстандарт

(ИУС № 7 2015 г.)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Метод определения содержания бенз(а)пирена

Drinking water. Method for determination of benz(a)pyrene content

Дата введения — 2014—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду, в том числе расфасованную в емкости, и природную (поверхностную и подземную), в том числе воду источников хозяйственно-питьевого водоснабжения, и устанавливает метод определения массовой концентрации бенз(а)пирена высокоэффективной жидкостной хроматографией с флуориметрическим детектированием в диапазоне массовой концентрации от 0,002 до 0,5 мкг/дм^3 (при анализе пробы объемом 1 дм^3).

Метод измерения основан на экстракции бенз(а)пирена из проб воды *н*-гексаном (хлористым метиленом), концентрировании экстракта, его хроматографическом разделении, регистрации сигнала флуоресценции с использованием флуориметрического детектора, идентификации пика бенз(а)пирена на хроматограмме по времени удерживания и расчете массовой концентрации бенз(а)пирена.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

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

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2603—79 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 4166—76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4220—75 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ ИСО 5725-6—2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике*

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

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

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».

Издание официальное

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31861—2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 31862—2012 Вода питьевая. Отбор проб

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы

Жидкостный хроматограф с флуориметрическим детектором, обеспечивающим интервал длин волн возбуждения в диапазоне 270—365 нм и регистрации флуоресценции в диапазоне 390—460 нм. Хроматографическая колонка должна быть заполнена сорбентом для обращенно-фазовой хроматографии и в условиях выполнения анализа должна иметь эффективность не менее 5000 теоретических тарелок по пику бенз(а)пирена. Минимально определяемая массовая концентрация бенз(а)пирена в концентрате пробы воды (соотношение сигнал/шум, равное трем), должна быть не более 0,002 мкг/см^3. Колонка должна быть снабжена предколонкой, заполненной тем же сорбентом, что и колонка.

Государственный (межгосударственный) стандартный образец (ГСО) состава раствора бенз(а)пирена в ацетонитриле массовой концентрации 100 мкг/см^3 и погрешностью аттестованного значения не более ±2 %.

Весы лабораторные* с ценой деления (дискретностью отсчета) не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания 220 г и погрешностью измерений не более ±0,75 мг.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100 см^3.

Цилиндр мерный с притертой пробкой по ГОСТ 1770 2-го класса точности вместимостью 1000 см^3.

Пипетки градуированные по ГОСТ 29227 2-го класса точности вместимостью 1, 2 и 5 см^3.

Пробирки стеклянные с притертыми пробками по ГОСТ 25336 вместимостью 10 и 15 см^3.

Колбы плоскодонные по ГОСТ 25336 вместимостью 100 и 250 см^3 типа П-1.

Колбы круглодонные для перегонки по ГОСТ 25336 вместимостью 50, 100 или 250 см^3.

Стаканы по ГОСТ 25336 вместимостью 100, 500 см^3.

Воронки делительные по ГОСТ 25336 вместимостью 1000 или 2000 см^3.

Стаканы фарфоровые по ГОСТ 9147 вместимостью 1200 см^3.

Испаритель роторный пленочный любого типа.

Холодильник бытовой любого типа.

Насос водоструйный по ГОСТ 25336.

Баня водяная.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

н-Гексан, х. ч.

Хлористый метилен, ч. д. а.

Ацетон по ГОСТ 2603, ч.

Ацетонитрил для жидкостной хроматографии.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166, х. ч.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, х. ч.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220, х. ч.

Кислота серная по ГОСТ 4204, ч.

Тиосульфат натрия, ч. д. а.

4 Отбор проб

4.1 Пробы воды отбирают по ГОСТ 31861, ГОСТ 31862 и ГОСТ 17.1.5.05. Для отбора, хранения и транспортирования проб используют бутыли из темного стекла с завинчивающимися пробками. Перед отбором проб бутыли ополаскивают *н*-гексаном, который предназначен для экстракции бенз(а)пирена.

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

4.2 Объем пробы воды для определения массовой концентрации бенз(а)пирена должен быть не менее 1000 $см^3$.

4.3 Если проба содержит остаточный хлор, к ней добавляют 50—100 мг тиосульфата натрия и перемешивают.

4.4 Экстракцию бенз(а)пирена из пробы воды проводят не позднее 24 ч от момента отбора пробы. Срок хранения экстракта в темноте при температуре 2 °С—6 °С — не более 7 сут.

4.5 Для воды, расфасованной в емкости, сроки и температурные условия хранения должны соответствовать требованиям, указанным в нормативном документе* на готовую продукцию.

5 Порядок подготовки к проведению измерений

5.1 Приготовление хромовой смеси

Для приготовления хромовой смеси в фарфоровый стакан помещают 50 г калия двухромовокислого и осторожно приливают по частям, тщательно перемешивая, 1 $дм^3$ концентрированной серной кислоты. Хромовую смесь хранят в сосуде из стекла.

5.2 Подготовка стеклянной посуды

Стеклянную посуду заливают хромовой смесью и выдерживают 1 ч. Затем посуду извлекают из хромовой смеси и промывают водопроводной водой, ополаскивают ацетоном и дистиллированной водой, сушат в сушильном шкафу. После каждого анализа использованную посуду подвергают той же обработке. Чистую посуду хранят в закрытом виде.

Краны и шлифы делительных воронок должны быть тщательно обезжирены *н*-гексаном и обработаны хромовой смесью, как описано выше. Для смазки шлифованных поверхностей допускается использовать дистиллированную воду или концентрированную серную кислоту.

5.3 Приготовление раствора хлористого натрия массовой долей 20 %

20 г хлористого натрия растворяют в 80 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения раствора не ограничен.

5.4 Приготовление элюента (подвижной фазы)

В стеклянной емкости смешивают ацетонитрил и дистиллированную воду в соотношении 8:2 по объему. Полученный элюент дегазируют с использованием блока дегазации хроматографической системы. Если хроматографическая система не оснащена блоком дегазации, то дегазирование элюента проводят любым из известных способов (например, с использованием ультразвуковой установки или др.).

5.5 Приготовление растворов бенз(а)пирена для градуировки хроматографа

5.5.1 Исходный раствор бенз(а)пирена массовой концентрации 1,0 мкг/$см^3$ и растворы бенз(а)пирена для градуировки хроматографа массовой концентрации 0,1; 0,05; 0,02 и 0,01 мкг/$см^3$ готовят путем последовательного разбавления ГСО состава раствора бенз(а)пирена в ацетонитриле. Для приготовления и хранения растворов используют только стеклянную посуду.

5.5.2 Приготовление раствора бенз(а)пирена массовой концентрации 1,0 мкг/$см^3$

1,0 $см^3$ стандартного образца бенз(а)пирена в метаноле или ацетонитриле массовой концентрации 100 мкг/$см^3$ помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и разбавляют до метки ацетонитрилом. Срок хранения раствора в темноте при температуре 2 °С—6 °С — не более 6 мес.

5.5.3 Приготовление раствора бенз(а)пирена массовой концентрации 0,1 мкг/$см^3$

2,5 $см^3$ раствора бенз(а)пирена массовой концентрации 1,0 мкг/$см^3$ по 5.5.2 помещают в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ и разбавляют до метки ацетонитрилом. Срок хранения раствора в темноте при температуре 2 °С—6 °С — не более 1 мес.

5.5.4 Приготовление раствора бенз(а)пирена массовой концентрации 0,05 мкг/$см^3$

2,5 $см^3$ раствора бенз(а)пирена массовой концентрации 1,0 мкг/$см^3$ по 5.5.2 помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и разбавляют до метки ацетонитрилом. Срок хранения раствора в темноте при температуре 2 °С—6 °С — не более 1 мес.

---

* В Российской Федерации — требованиям ГОСТ Р 52109—2003 «Вода питьевая, расфасованная в емкости. Общие технические условия», который переоформляется в межгосударственный стандарт.

5.5.5 Приготовление раствора бенз(а)пирена массовой концентрации 0,02 мкг/см^3

1,0 см^3 раствора бенз(а)пирена массовой концентрации 1,0 мкг/см^3 по 5.5.2 помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и разбавляют до метки ацетонитрилом. Срок хранения раствора в темноте при температуре 2 °С—6 °С — не более 1 мес.

5.5.6 Приготовление раствора бенз(а)пирена массовой концентрации 0,01 мкг/см^3

2,5 см^3 раствора бенз(а)пирена массовой концентрации 0,1 мкг/см^3 по 5.5.3 помещают в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и разбавляют до метки ацетонитрилом. Срок хранения раствора в темноте — не более 1 мес.

5.5.7 Приготовление раствора бенз(а)пирена массовой концентрации 0,002 мкг/см^3

0,5 см^3 раствора бенз(а)пирена массовой концентрации 0,1 мкг/см^3 по 5.5.3 помещают в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и разбавляют до метки ацетонитрилом. Срок хранения раствора в темноте при температуре 2 °С—6 °С — не более 7 сут.

5.6 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа к работе осуществляют в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации. Устанавливают условия хроматографирования (например, согласно приложению А).

5.7 Градуировка хроматографа

5.7.1 Градуировку проводят путем регистрации хроматограмм растворов бенз(а)пирена массовой концентрации 0,002; 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 мкг/см^3, приготовленных по 5.5. Используя программное обеспечение к хроматографу, устанавливают время удерживания пика бенз(а)пирена. Регистрируют не менее двух хроматограмм для каждого раствора. Расхождение между полученными значениями площадей пиков не должно превышать 7 % их среднеарифметического значения. Если расхождение превышает указанное значение, выясняют и устраняют причину нестабильности и вновь регистрируют хроматограммы градуировочных растворов. По полученным данным строят градуировочную характеристику в виде зависимости площади пика от массовой концентрации раствора бенз(а)пирена. Зависимость должна быть линейной, то есть для каждого раствора отклонение измеренной по градуировочной характеристике массовой концентрации от заданного значения не должно превышать 12 %. Если отклонение превышает указанное значение, выявляют и устраняют причины нелинейности, после чего градуировку повторяют.

5.7.2 Градуировку хроматографа проводят также при замене колонки или предколонки хроматографа, при замене используемых реактивов и стандартных образцов, после проведения ремонтно-профилактических работ хроматографа и (или) его детектора.

5.7.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в 3 мес. Образцом для контроля может быть один из градуировочных растворов бенз(а)пирена массовой концентрации из ряда: 0,01; 0,02; 0,05 или 0,1 мкг/см^3. Для контроля в устройство ввода проб хроматографа вводят не менее двух раз градуировочный раствор установленной массовой концентрации и регистрируют хроматограммы. По среднеарифметическому значению площадей пиков по градуировочной характеристике (см. 5.7.2) определяют массовую концентрацию бенз(а)пирена.

Градуировочная характеристика признается стабильной, если расхождение между заданным и измеренным значениями массовой концентрации бенз(а)пирена в растворе не превышает 15 %. Если расхождение превышает указанное значение, процедуру контроля повторяют, а при повторном превышении указанного значения повторяют градуировку хроматографа.

5.8 Проверка чистоты применяемых реактивов

Для анализа используют реактивы, чистота которых должна быть проверена. Рекомендуемые правила проверки чистоты химических реактивов и способы их очистки приведены в приложении Б.

6 Порядок проведения измерений

6.1 Определение содержания бенз(а)пирена в пробах воды выполняют при тех же условиях, при которых проводят градуировку хроматографа.

6.2 Анализируемую пробу воды объемом 1000 см^3 помещают в делительную воронку вместимостью 2000 см^3. В емкость из-под пробы анализируемой воды добавляют 25—30 см^3 *н*-гексана, обмывают им емкость и также переносят в делительную воронку. Добавляют 20 см^3 раствора хлористого натрия по 5.3 и проводят экстракцию, встряхивая смесь в течение 10 мин. После разделения фаз нижний слой (водный) собирают в химический стакан, а верхний слой (органический экстракт) — в коническую колбу вместимостью 200—250 см^3. Повторяют экстракцию бенз(а)пирена из анализируемой пробы воды еще дважды таким же объемом *н*-гексана без добавления раствора хлористого натрия.

Примечание — Перед перенесением пробы в делительную воронку фактический объем пробы (V_0) измеряют с помощью мерного цилиндра.

Экстракты объединяют, высушивают, пропуская через осушитель (воронку со слоем безводного сернокислого натрия высотой не менее 2 см) в колбу роторного испарителя вместимостью 250 см^3. Осушитель и фильтр промывают 10—15 см^3 *н*-гексана, присоединяя промывочный *н*-гексан к фильтрату.

Допускается для испытаний использовать автоматические и полуавтоматические экстракторы. При этом объем используемого *н*-гексана может быть уменьшен до 10 см^3 в соответствии с инструкцией по эксплуатации экстрактора.

Допускается использовать хлористый метилен вместо *н*-гексана того же объема, что и *н*-гексан. При этом хлористый метилен образует нижний слой при экстракции бенз(а)пирена из проб воды.

6.3 Экстракт упаривают до объема 3—5 см^3 на роторном испарителе. Остаток переносят в пробирку вместимостью 10—15 см^3, тщательно, не менее трех раз, обмывают стенки колбы *н*-гексаном, присоединяя промывочный *н*-гексан к раствору в пробирке, и упаривают досуха в вакууме водоструйного насоса, поместив пробирку в водяную баню при температуре 40 °С—50 °С; в случае использования хлористого метилена — при 35 °С—40 °С. Остаток растворяют в 0,2—0,5 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывая стенки пробирки, и регистрируют объем полученного концентрата пробы ($V_к$). Полученный концентрат выдерживают не менее 15 мин и анализируют при тех же условиях хроматографирования, при которых проводили градуировку (см. 5.7).

Для концентрирования экстрактов допускается использовать любую аппаратуру (например, установку Кудерна — Даниша), позволяющую проводить концентрирование экстракта без потерь бенз(а)пирена.

При анализе проб, сильно загрязненных бенз(а)пиреном (свыше 0,02 мкг/дм^3), объем ацетонитрила, используемый для растворения остатка после упаривания, следует увеличить до 1,0—1,5 см^3.

6.4 Идентифицируют пик бенз(а)пирена на хроматограмме концентрата анализируемой пробы по соответствию времени удерживания пика на хроматограмме концентрата пробы, полученного по 6.3, и времени удерживания, установленном при градуировке. Расхождение времен удерживания не должно превышать ±5 %.

6.5 Повторяют ввод концентрата в хроматограф и на хроматограммах для каждого ввода измеряют площадь пика бенз(а)пирена. Если расхождение между значениями площадей пика не превышает 7 % среднеарифметического значения, то среднеарифметическое значение принимают за окончательный результат измерений площади пика. Если расхождение превышает указанное значение, то выясняют и устраняют причины нестабильности.

6.6 Если площадь пика бенз(а)пирена, измеренная по 6.5, окажется больше, чем для градуировочного раствора максимальной концентрации, концентрат пробы разбавляют. Для этого отбирают объем концентрата $V_а$ (рекомендуется 100 мм^3) и разбавляют ацетонитрилом до объема $V_{рк}$ (рекомендуется до 1000 мм^3) и проводят хроматографический анализ полученного разбавленного концентрата. Идентифицируют пик бенз(а)пирена по 6.4 и измеряют его площадь по 6.5. Если полученное значение опять не укладывается в диапазон градуировочной характеристики, то разбавление повторяют.

7 Обработка результатов измерений

7.1 Массовую концентрацию бенз(а)пирена в концентрате (или в разбавленном концентрате) $C_к$, мкг/см^3, определяют по градуировочной характеристике бенз(а)пирена.

7.2 Массовую концентрацию бенз(а)пирена в анализируемой пробе воды X, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_к V_к Q}{V_0 K_{изв}}, \quad (1)$$

где $C_к$ — массовая концентрация бенз(а)пирена в концентрате по 7.1, мкг/см^3;

$V_к$ — объем концентрата пробы по 6.3, см^3;

Q — коэффициент разбавления концентрата. Если концентрат не разбавляют, то принимают Q = 1;

V_0 — объем анализируемой пробы воды, дм^3 (1 дм^3);

$K_{изв}$ — коэффициент извлечения бенз(а)пирена из пробы воды.

Коэффициент разбавления концентрата Q рассчитывают по формуле

$$Q = \frac{V_{рк}}{V_а}, \quad (2)$$

где $V_{рк}$ — объем разбавленного концентрата по 6.6, мм^3;

$V_а$ — объем порции концентрата, взятый для разбавления, мм^3.

Коэффициент извлечения бенз(а)пирена из пробы воды $K_{изв}$ определяют по приложению В.

7.3 За результат измерений X, мг/дм^3, принимают результат единичного определения, вычисленный по формуле (1).

Примечание — При получении результатов измерений в двух лабораториях $X_{1лаб}$ и $X_{2лаб}$ за результат измерений принимают среднеарифметическое значение результатов измерений, полученных в двух лабораториях при выполнении условия

$$200\,|X_{1лаб} - X_{2лаб}| \le R\,(X_{1лаб} + X_{2лаб}), \quad (3)$$

где R — значение предела воспроизводимости по таблице 1.

При невыполнении условия (3) для проверки приемлемости в условиях воспроизводимости каждая лаборатория должна выполнить процедуры согласно ГОСТ ИСО 5725-6 (пункты 5.2.2, 5.3.2.2) или рекомендации [1].

7.4 Контроль показателей точности результатов измерений

Контроль показателей точности результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение контроля стабильности результатов измерений с учетом требований ГОСТ ИСО 5725-6 (раздел 6) и рекомендаций [2].

8 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерения с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 1, при доверительной вероятности P = 0,95.

Таблица 1

Диапазон измеряемой массовой концентрации бенз(а)пирена, мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при P = 0,95) R, %	Показатель точности (границы* допускаемой относительной погрешности при вероятности P = 0,95) ± δ, %
От 0,002 до 0,01 включ.	60	50
Св. 0,01 » 0,05 »	35	30
» 0,05 » 0,5 »	25	20
* Установленные численные значения границ допускаемой относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{отн}$ при коэффициенте охвата k = 2.		

9 Оформление результатов измерений

9.1 Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025, при этом протокол испытаний должен содержать ссылку на настоящий стандарт.

9.2 Результаты измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в анализируемой пробе X, мкг/дм^3, представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего стандарта)

$$X \pm \Delta \text{ либо } X \pm U, \quad (4)$$

где X — результат измерений, полученный в соответствии с процедурой по 7.3, мкг/дм^3;

Δ — границы абсолютной погрешности измерений массовой концентрации бенз(а)пирена при доверительной вероятности P = 0,95, мкг/дм^3, рассчитываемые по формуле

$$\Delta = 0{,}01\delta X,$$

где δ — границы допускаемой относительной погрешности измерений массовой концентрации бенз(а)-пирена при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ по таблице 1, %;

U — расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$, мкг/дм^3, рассчитываемая по формуле

$$U = 0{,}01U_{отн}X,$$

где $U_{отн}$ — расширенная неопределенность (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k = 2$ по таблице 1.

Допускается результат измерений представлять в виде

$$X \pm \Delta_{лаб}, \text{ мкг/дм}^3 \quad (5)$$

при условии $\Delta_{лаб} < \Delta$, где $\Delta_{лаб}$ — значение показателя точности измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений), установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений;

$$X \pm U_{лаб}, \text{ мкг/дм}^3 \quad (6)$$

при условии $U_{лаб} < U$, где $U_{лаб}$ — значение расширенной неопределенности, установленное при реализации настоящего метода в лаборатории с учетом руководства [3] или рекомендаций [4] и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений в лаборатории.

Приложение А
(рекомендуемое)

Условия хроматографического анализа

Условия хроматографического анализа бенз(а)пирена для колонки С18 (150 × 3,0) мм × 3 мкм с предколонкой С18 (4 × 3) мм:

- режим подачи элюента — изократический;
- длина волны возбуждающего излучения — 365 нм;
- длина волны регистрации — 400—460 нм;
- подвижная фаза: компонент А — ацетонитрил; компонент Б — вода;
- объемная скорость подачи элюента — не более 0,3 $см^3$/мин;
- объем петли — 20 мкл.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Правила проверки чистоты химических реактивов и способы их очистки

Б.1 Проверку чистоты реактивов осуществляют по результатам анализа холостой пробы, в качестве которой используют 1000 см^3 дистиллированной воды. Обработку и регистрацию хроматограмм холостой пробы проводят в точном соответствии с обработкой и регистрацией хроматограмм анализируемой пробы воды по 6.1—6.4 настоящего стандарта. Если на хроматограмме холостой пробы идентифицируется пик бенз(а)пирена, то выявляют источник загрязнения (*н*-гексан, хлористый метилен, дистиллированная вода) и устраняют его соответствующим способом очистки или заменяют соответствующие реактивы и материалы.

Б.2 Для проверки чистоты экстрагента в колбу для перегонки вместимостью 250 см^3 помещают *н*-гексан (или хлористый метилен), объем которого должен быть равен суммарному объему растворителя, используемому при обработке пробы по 6.2, и упаривают содержимое в роторном испарителе до небольшого объема.

Остаток переносят в пробирку вместимостью 10—15 см^3, тщательно, не менее трех раз, обмывают стенки колбы тем же растворителем, присоединяя промывочный растворитель к раствору в пробирке, и упаривают досуха в вакууме водоструйного насоса, поместив пробирку в водяную баню при температуре 40 °С—50 °С. Остаток растворяют, тщательно обмывая стенки пробирки, в таком же объеме ацетонитрила, который используется при анализе проб. Полученный концентрат выдерживают не менее 15 мин и анализируют при тех же условиях, при которых проводили градуировку хроматографа по 5.7 настоящего стандарта. Если пик бенз(а)пирена идентифицируется на хроматограмме, то растворитель необходимо подвергнуть тщательной перегонке, отбрасывая первые и последние 10 % дистиллята, и повторно проверить чистоту.

Б.3 Для проверки чистоты дистиллированной воды, применяемой для приготовления раствора или в качестве холостой пробы, проводят экстракцию возможных следов бенз(а)пирена из 1000 см^3 дистиллированной воды по 6.2 настоящего стандарта, используя экстрагенты, чистота которых проверена по Б.2. Полученный экстракт анализируют по 6.3, 6.4 настоящего стандарта. Если пик бенз(а)пирена на хроматограмме не обнаружен, дистиллированную воду считают чистой.

Если пик бенз(а)пирена на хроматограмме обнаружен, дистиллированную воду необходимо повторно перегнать в кварцевом или стеклянном дистилляторе, отбрасывая первые и последние 15 % дистиллята. При этом не допускается контакт получаемого дистиллята с деталями из резины, поливинилхлорида или иных полимерных материалов.

Приложение В
(обязательное)

Правила измерения коэффициента извлечения бенз(а)пирена из пробы воды

В.1 Для определения коэффициента извлечения бенз(а)пирена из пробы воды используют два образца: дистиллированную воду (холостая проба) и дистиллированную воду с добавкой бенз(а)пирена (рабочая проба). Массовую концентрацию бенз(а)пирена в рабочей пробе выбирают близкой к массовой концентрации бенз(а)пирена в анализируемых пробах.

В.2 Для приготовления рабочей пробы в стеклянную емкость помещают $V_п$ = 1 дм^3 дистиллированной воды и вносят добавку бенз(а)пирена, используя исходный или градуировочный раствор по 5.5 настоящего стандарта или государственный стандартный образец состава раствора бенз(а)пирена в ацетонитриле известной концентрации C_0, мкг/см^3. Объем добавки не должен превышать 5 см^3.

Массовую концентрацию бенз(а)пирена в рабочей пробе C, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{C_0 V_0}{V_п + 0{,}001 V_0}, \qquad (В.1)$$

где C_0 — массовая концентрация бенз(а)пирена в растворе, использованном для внесения добавки, мкг/см^3;

V_0 — объем раствора бенз(а)пирена, вносимый в качестве добавки, см^3;

$V_п$ — объем рабочей пробы, см^3;

0,001 — коэффициент согласования размерности единиц объема.

В.3 Проводят анализ холостой пробы и не менее чем двух рабочих проб одной и той же массовой концентрации по разделу 6 настоящего стандарта и идентифицируют пик бенз(а)пирена в концентратах рабочих проб по 6.4 настоящего стандарта.

В.4 Коэффициент извлечения бенз(а)пирена для каждой рабочей пробы $K_{изв}$ рассчитывают по формуле

$$K_{изв} = \frac{C_к V_к Q}{C_0 V_0}, \qquad (В.2)$$

где $C_к$ — массовая концентрация бенз(а)пирена в концентрате рабочей пробы по 7.1, мкг/см^3;

$V_к$ — объем концентрата рабочей пробы по 6.3, см^3;

Q — коэффициент разбавления концентрата. Если концентрат не разбавляют, то принимают Q = 1;

C_0 — массовая концентрация бенз(а)пирена в растворе, использованном для внесения добавки по В.2, мкг/см^3;

V_0 — объем добавки бенз(а)пирена по В.2, см^3.

В.5 Если по результатам анализа двух рабочих проб расхождение между значениями коэффициента извлечения не превышает 0,10, то рассчитывают их среднеарифметическое значение, которое принимают в качестве окончательного значения коэффициента извлечения $K_{изв}$, используемого при расчетах по 7.2 настоящего стандарта.

В.6 Полученное значение $K_{изв}$ должно быть не менее 0,8 и не более 1,1; в холостой пробе бенз(а)пирен не должен обнаруживаться. Если эти условия не выполняются, то результаты определения коэффициента извлечения признают неудовлетворительными. Если $K_{изв}$ выше 0,95, но не более 1,1, то при расчетах по формуле (1) настоящего стандарта принимают $K_{изв}$ = 1.

В.7 Значение коэффициента извлечения проверяют периодически в соответствии с планами контрольных работ в лаборатории. Расхождение между вновь установленным значением $K_{изв}$ и предыдущим его значением не должно превышать 0,15. Если расхождение превышает указанное значение, то измерения повторяют.

В.8 Определение коэффициента извлечения обязательно проводят в следующих случаях:

- при выявлении неудовлетворительных результатов контроля воспроизводимости и (или) точности измерений;

- при замене или после проведения ремонтно-профилактических работ вспомогательного оборудования, применяемого при экстракции и концентрировании.

Библиография

[1] Рекомендация МИ 2881—2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа
[2] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
[3] Руководство ЕВРОХИМ/СИТАК	Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. 2-е издание, 2000, пер. с англ. — СПб, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002 г.
[4] Рекомендации по стандартизации Р 50.1.060—2006*	Государственная система обеспечения единства измерений. Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений

* Действуют в Российской Федерации.

УДК 543.63:544:632:006.354 МКС 13.060.50 ТН ВЭД 220100000
220110000

Ключевые слова: питьевая вода, бенз(а)пирен, определение массовой концентрации, высокоэффективная жидкостная хроматография, флуориметрический детектор

Редактор *Д.М. Кульчицкий*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 11.02.2014. Подписано в печать 21.02.2014. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,25. Тираж 158 экз. Зак. 288.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru