ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия

_____ В.И.Цуканов
"___" _____ 2012 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПНД Ф 14.1:2:4.70-96

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1999 г.
(Издание 2012 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику:

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н.  Н.С. Талисманов

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру: ФР.1.31.2009.06196

Разработчик:
Аналитический центр ЗАО «РОСА»
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35.
Телефон: (495).502-44-22
Телефон/факс: (495) 439 52 13
Электронный адрес: quality@rossalab.ru
Адрес сайта: www.rossalab.ru

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику количественного химического анализа различных типов вод с целью измерения массовых концентраций полициклических ароматических углеводородов (далее ПАУ). Методика распространяется на следующие объекты анализа: воды питьевые, в том числе расфасованные в емкости; воды природные, в том числе поверхностных и подземных источников водоснабжения; воды сточные производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные. Методика может быть использована для анализа проб снежного покрова и талых вод.

Перечень и диапазоны измерения определяемых показателей приведены в таблице 1.

Блок-схемы проведения анализов приведены в приложениях 1, 2.

Т а б л и ц а 1 - Перечень и диапазоны измерения определяемых ПАУ

Наименование ПАУ	Диапазоны измерений, мкг/дм^3	
	Питьевые и природные воды	Сточные воды
Нафталин	0,02 – 10	0,1 – 500
Аценафтен	0,006 – 0,2	0,025 – 50
Флуорен	0,006 – 0,2	0,025 – 100
Фенантрен	0,006 – 0,2	0,025 – 250
Антрацен	0,001 – 0,02	0,004 – 100
Флуорантен	0,02 – 0,5	0,1 – 250
Пирен	0,02 – 0,5	0,1 – 250
Бенз(а)антрацен	0,006 – 0,13	0,025 – 50
Хризен	0,003 – 0,075	0,015 – 50
Бенз(в)флуорантен	0,006 – 0,13	0,025 – 20
Бенз(к)флуорантен	0,001 – 0,02	0,004 – 20
Бенз(а)пирен	0,001 – 0,02	0,004 – 20
Дибенз(a,h)антрацен	0,006 – 0,13	0,025 – 5
Бенз(q,h,i)перилен	0,006 – 0,13	0,025 – 5
Инден(1,2,3-cd)пирен	0,02 – 0,5	0,1 – 10

Допускается выполнять анализ с более высоким содержанием ПАУ при условии соответствующего разбавления экстракта.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

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

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

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

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

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

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

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

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4166–76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 5556-81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

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

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

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

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

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

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

ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб

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

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

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

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

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

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

Таблица 2 – Диапазоны измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), $\pm\delta$, %
Нафталин			
от 0,02 до 5,0 вкл.	17,5	21	44
св. 5,0 до 500 вкл.	10	12	25
Аценафтен			
от 0,006 до 5,0 вкл.	16	19,5	40
св. 5,0 до 50 вкл.	12	14,5	30
Флуорен			
от 0,006 до 5,0 вкл.	17	20,5	42
св. 5,0 до 100 вкл.	11	13,5	28
Фенантрен			
от 0,006 до 5,0 вкл.	16	20	41
св. 5,0 до 250 вкл.	11	13,5	28
Антрацен			
от 0,001 до 1,0 вкл.	15	21	43
св. 1,0 до 100 вкл.	10,5	14,5	30
Флуорантен			
от 0,02 до 5,0 вкл.	18	22	45
св. 5,0 до 250 вкл.	12	14,5	30
Пирен			
от 0,02 до 5,0 вкл.	16	20	41
св. 5,0 до 250 вкл.	10,5	13	27
Бенз(а)антрацен			
от 0,006 до 5,0 вкл.	17,5	21,5	44
св. 5,0 до 50 вкл.	11	14	29
Хризен			
от 0,003 до 5,0 вкл.	18	22	45
св. 5,0 до 50 вкл.	11,5	14	29
Бенз(в)флуорантен			
от 0,006 до 5,0 вкл.	17,5	21,5	44
св. 5,0 до 20 вкл.	10,5	14,5	30
Бенз(к)флуорантен			
от 0,001 до 1,0 вкл.	15	21	43
св. 1,0 до 20 вкл.	10	12	25
Бенз(а)пирен			
от 0,001 до 1,0 вкл.	15	21	43
св. 1,0 до 20 вкл.	9	11,5	24
Дибенз(a,h)антрацен			
от 0,006 до 5,0 вкл.	16	20	41

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), ± δ, %
Бенз(q,h,i)перилен от 0,006 до 5,0 вкл.	16	20	41
Инден(1,2,3-cd)пирен от 0,02 до 0,1 вкл. св. 0,1 до 10 вкл.	 18 18	 27,5 23	 55 45
Примечание – Показатель точности измерений соответствует расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2			

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения массовых концентраций ПАУ выполняют методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектированием после экстракции из водной пробы гексаном и концентрирования экстракта упариванием.

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, лабораторная посуда

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

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

5.1.3 Воронки делительные ВД-3 2000 29/32 по ГОСТ 25336.

5.1.4 Воронки для фильтрования В-100-150 ХС по ГОСТ 25336.

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

5.1.6 Испаритель одноканальный или многоканальный с регулятором потока, например, ПЭ-2300 фирмы «Экрос» (Россия).

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

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

5.1.9 Колбы мерные вместимостью 10; 25 и 1000 см^3 по ГОСТ 1770, класс точности 2.

5.1.10 Компьютер персональный, позволяющий работать с программным обеспечением, например, «Turbochrom 4.0» фирмы «Perkin Elmer» (США) или «ChemStation for LC» фирмы «Agilent Technologies» (США) для сбора информации и обработки хроматограмм.

5.1.11 Мешалка магнитная, например, ПЭ-6100 фирмы «ЭКРОС» (Россия).

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

5.1.13 Микрошприцы вместимостью 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 и 1,00 $см^3$, например, фирмы «Hamilton» (Австралия).

5.1.14 Пипетки градуированные вместимостью 2 и 5 $см^3$ по ГОСТ 29227.

5.1.15 Принтер любой модели.

5.1.16 Система хроматографическая, например, Series 200 фирмы «Perkin Elmer» (США), хроматографическая система Agilent 1100 Series фирмы «Agilent Technologies» (США) или любая другая в комплекте:

– Дегазатор вакуумный для дегазирования элюентов.

– Детектор на диодной матрице (дополнительный).

Примечание – Детектор используется для подтверждения обнаруженных ПАУ.

– Детектор флуоресцентный.

– Колонка хроматографическая металлическая с фазой на основе силикагеля с привитыми группами C_{18} размером 125×3,2 мм, например, фирмы «Phenomenex» (США).

– Насос градиентный высокого давления на 2 или 4 элюента.

– Устройство для автоматического отбора и ввода проб (автосэмплер), позволяющее вводить (10–30) $мм^3$ пробы.

Примечание – Допускается использовать ручной ввод пробы.

5.1.17 Соединения органические – бенз(а)пирен, нафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(в)флуорантен, бенз(к)флуорантен, дибенз(a,h)антрацен, бенз(g,h,i)перилен и инден(1,2,3-cd)пирен гарантированной чистоты или ГСО с содержанием основного вещества не менее 98 % или в виде растворов с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5 %, например, фирм «ChemService» (США), «Supelco» (США) или любой другой.

5.1.18 Стаканы химические вместимостью 150 $см^3$ по ГОСТ 25336.

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

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

5.1.21 Флаконы герметично закрывающиеся с завинчивающимися крышками вместимостью 1,5–2 $см^3$, снабженные прокладками с тефлоновым покрытием.

5.1.22 Форколонка с картриджем размером 15×3,2 мм с сорбентом на основе силикагеля с привитыми группами C_{18}, зернением 7 мкм, например, фирмы «Perkin Elmer» (США).

5.1.23 Холодильник бытовой, обеспечивающий температуру холодильной камеры (2–10) °С и морозильной камеры минус (12–24) °С.

5.1.24 Шприцы однократного применения вместимостью 2 или 5 $см^3$.

5.1.25 Шкаф сушильный, например, СНОЛ ТУ 16-681.032.

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

5.2 Реактивы и материалы

5.2.1 Ацетонитрил для ВЭЖХ, например, фирмы «Merck» (США) или «Acros» (Бельгия).

5.2.2 Бумага индикаторная универсальная, позволяющая измерять pH в диапазоне от 1 до 12 ед. pH с шагом 1 ед. pH, например, по ТУ 2642-008-11764404 или по ТУ 6-09-1181.

5.2.3 Вата медицинская хирургическая хлопковая по ГОСТ 5556.

5.2.4 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или вода для лабораторного анализа 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501 2 степени чистоты.

5.2.5 Гексан, ч. по ТУ 6-09-3375, очищенный (5.1.20 и 11.2.1).

5.2.6 Кислота хлороводородная (кислота соляная) концентрированная, х.ч. по ГОСТ 3118.

5.2.7 Метанол для хроматографии, например производства фирмы «Merck» (США) или «Acros» (Бельгия).

5.2.8 Натрий гидроокись, ч. по ГОСТ 4328.

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

5.2.10 Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) ч.д.а. по ГОСТ 244.

5.2.11 Пленка для хранения универсальная, например, «Parafilm M» фирмы «Brand» (Германия).

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

6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

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

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

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

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

7.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию инженера или техника–химика, владеющих методом хроматографического анализа, знающих конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

7.2 К выполнению работ по пробоподготовке допускают лиц, имеющих квалификацию техника–химика или лаборанта–химика, обученных методике подготовки пробы для хроматографического анализа.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

9.1 Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592 и ГОСТ Р 51593 в стеклянные герметично закупоривающиеся флаконы из темного стекла. Пробы снега в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 переводят в талую воду при комнатной температуре. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 1 дм^3.

9.2 Отобранную пробу анализируют в течение суток, если такой возможности нет, то пробу хранят в холодильнике при температуре от 2 °С до 10 °С не более 3-х суток. Пробу питьевой воды, содержащую остаточный хлор, консервируют на месте отбора, добавляя тиосульфат натрия из расчета (80-100) мг на 1 дм^3 пробы.

9.3 При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

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

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка оборудования

Подготовку хроматографической системы и компьютера к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. На компьютере в программе управления создают метод анализа с использованием абсолютной градуировки согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения. В качестве элюентов используют элюент А и элюент В, которые представляют собой, соответственно, дистиллированную воду и ацетонитрил.

Для удаления растворенных газов (кислорода и др.) из растворителей применяют вакуумный дегазатор.

Ввод пробы в колонку осуществляют с помощью автосэмплера.

Хроматографическую систему включают в соответствии с инструкцией по эксплуатации и выводят на режим при следующих параметрах работы хроматографической системы:

Скорость элюирования	0,5 $см^3$/мин
Объем вводимой пробы	10 $мм^3$
Температура хроматографирования	40 °С

При наличии диодноматричного детектора регистрация поглощения производится на длине волны 254 нм при ширине спектральной полосы 4 нм.

Хроматографирование проводится в градиентном режиме по программе, описанной в таблице 3.

Т а б л и ц а 3 – Программа работы градиентного насоса

Время от начала измерения, мин	А (вода), %	В (ацетонитрил), %
0	50	50
25-26	0	100
30	0	100

Регистрация флуоресценции проводится с программированием длин волн возбуждения и излучения во времени (таблица 4).

Т а б л и ц а 4 – Программа работы флуоресцентного детектора

Время, мин (±3 %)	Длина волны возбуждения, нм	Длина волны излучения, нм	Коэффициент усиления фотоэлектронного умножителя, условные единицы *)
0	280	350	13
7,50	280	325	13
9,40	280	365	14
10,50	260	420	15
14,50	260	420	13
15,20	265	380	13

Время, мин (±3 %)	Длина волны возбуждения, нм	Длина волны излучения, нм	Коэффициент усиления фотоэлектронного умножителя, условные единицы *)
18,00	290	420	14
21,15	290	400	16
22,60	290	400	13
24,20	290	420	14
25,10	260	500	14

*) при использовании хроматографа Agilent 1100.

Примечание – Условия программирования могут меняться в зависимости от свойств хроматографической колонки.

10.2 Приготовление растворов

10.2.1 Раствор хлороводородной кислоты (соляной кислоты) молярной концентрации 6 моль/дм^3

В мензурку вместимостью 100 см^3 помещают 50 см^3 дистиллированной воды и медленно при перемешивании добавляют 50 см^3 концентрированной хлороводородной кислоты.

Срок хранения раствора – 1 год при комнатной температуре.

10.2.2 Раствор гидроокиси натрия молярной концентрации 10 моль/дм^3

В мензурку вместимостью 100 см^3, содержащий (50-60) см^3 дистиллированной воды, добавляют при перемешивании (40 ± 1) г гидроокиси натрия. После остывания доводят объем раствора до 100 см^3 дистиллированной водой.

Срок хранения раствора – 3 месяца при комнатной температуре.

10.2.3 Приготовление градуировочных растворов

Исходные градуировочные растворы определяемых ПАУ с массовой концентрацией 200 мкг/см^3 готовят в ацетонитриле весовым методом из веществ гарантированной чистоты или используют в качестве исходного раствора ГСО или аттестованные растворы.

Промежуточные градуировочные растворы ПАУ с массовыми концентрациями, указанными в таблице 5, готовят следующим образом: по 1 см^3 исходных растворов нафталина, флуорантена, пирена и инден(1,2,3-cd)пирена помещают в мерные колбы вместимостью 10 см^3 и доводят объем раствора в каждой колбе до метки ацетонитрилом; по 1 см^3 остальных ПАУ помещают в мерные колбы вместимостью 25 см^3 и доводят объем раствора в каждой колбе до метки ацетонитрилом.

Основной градуировочный раствор смеси ПАУ (C_1) готовят в мерной колбе вместимостью 10 см^3. С помощью микрошприца помещают в колбу определенные объемы промежуточных растворов (таблица 5) и доводят объем раствора до метки ацетонитрилом. Значения массовой концентрации каждого ПАУ в основном градуировочном растворе приведены в таблице 5.

Исходные и промежуточные градуировочные растворы смеси ПАУ хранят в морозильной камере при температуре минус (12–24) °С в герметично закрытых емкостях не более 12 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Основной градуировочный раствор смеси ПАУ (C_1) хранят в морозильной камере при температуре минус (12–24) °С в герметично закрытой емкости не более 6 месяцев. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Таблица 5 – Приготовление промежуточных и основного градуировочных растворов

№ п/п	Наименование ПАУ	Промежуточные растворы				Основной градуировочный раствор смеси ПАУ (мерная колба 10 см^3)	
		Массовая концентрация вещества в исходном растворе, мкг/см^3	Отбираемый объем исходного раствора, см^3	Объем мерной колбы, см^3	Массовая концентрация вещества в растворе, мкг/см^3	Отбираемый объем промежуточного раствора, мм^3	Массовая концентрация вещества в растворе (C_1), мкг/см^3
1	Нафталин	200	1	10	20	150	0,300
2	Аценафтен	200	1	25	8	100	0,080
3	Флуорен	200	1	25	8	100	0,080
4	Фенантрен	200	1	25	8	100	0,080
5	Антрацен	200	1	25	8	20	0,016
6	Флуорантен	200	1	10	20	150	0,300
7	Пирен	200	1	10	20	150	0,300
8	Бенз(а)антрацен	200	1	25	8	100	0,080
9	Хризен	200	1	25	8	50	0,040
10	Бенз(в)флуорантен	200	1	25	8	100	0,080
11	Бенз(к)флуорантен	200	1	25	8	20	0,016
12	Бенз(а)пирен	200	1	25	8	20	0,016
13	Дибенз(a,h)антрацен	200	1	25	8	100	0,080
14	Бенз(g,h,i)перилен	200	1	25	8	100	0,080
15	Инден(1,2,3-cd)пирен	200	1	10	20	150	0,300

Градуировочные растворы C_2, C_3, C_4 и C_5 готовят из основного градуировочного раствора путем разбавления ацетонитрилом. Для этого во флаконы (5.1.21) помещают последовательно 300; 200; 150 и 50 мм^3 основного градуировочного раствора и добавляют соответственно 700; 800; 850 и 950 мм^3 ацетонитрила, флаконы герметично закрывают. Общий объем каждого приготовленного градуировочного раствора составляет 1000 мм^3. Массовые концентрации градуировочных растворов приведены в таблице 6.

Градуировочные растворы C_2–C_5 хранят в морозильной камере при температуре минус (12–24) °С в герметично закрытых емкостях не более 6 месяцев. Перед использованием градуировочные растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

Таблица 6 – Массовые концентрации градуировочных растворов

№ п/п	Наименование ПАУ ПАУ	Массовая концентрация градуировочного раствора, мкг/см^3				
		C_1 (основной раствор)	C_2	C_3	C_4	C_5
1	Нафталин	0,300	0,0900	0,0600	0,0450	0,0150
2	Аценафтен	0,080	0,0240	0,0160	0,0120	0,0040
3	Флуорен	0,080	0,0240	0,0160	0,0120	0,0040
4	Фенантрен	0,080	0,0240	0,0160	0,0120	0,0040
5	Антрацен	0,016	0,0048	0,0032	0,0024	0,0008
6	Флуорантен	0,300	0,0900	0,060	0,0450	0,0150
7	Пирен	0,300	0,0900	0,060	0,0450	0,0150
8	Бенз(а)антрацен	0,080	0,0240	0,0160	0,0120	0,0040
9	Хризен	0,040	0,0120	0,0080	0,0060	0,0020
10	Бензо(в)флуорантен	0,080	0,0240	0,0160	0,0120	0,0040
11	Бензо(к)флуорантен	0,016	0,0048	0,0032	0,0024	0,0008
12	Бензо(а)пирен	0,016	0,0048	0,0032	0,0024	0,0008
13	Дибенз(a,h)антрацен	0,080	0,0240	0,0160	0,0120	0,0040
14	Бензо(g,h,i)перилен	0,080	0,0240	0,0160	0,0120	0,0040
15	Инден(1,2,3-cd)пирен	0,300	0,0900	0,0600	0,0450	0,0150

Примечание – Допускается использовать градуировочные растворы с другими массовыми концентрациями в указанном диапазоне с корректировкой схемы приготовления градуировочных растворов.

10.3 Установление градуировочной характеристики

Компьютер устанавливают в режим измерения факторов отклика по методу абсолютной градуировки.

Каждый градуировочный раствор хроматографируют дважды при условиях, указанных в 10.1, рассчитывая среднее значение площади пика для пяти градуировочных растворов. Затем с помощью программного модуля градуировки управляющей программы строится градуировочный график (с использованием метода наименьших квадратов). По оси абсцисс откладывается массовая концентрация каждого измеряемого ПАУ (C_i) в градуировочном растворе, а по оси ординат усредненные площади пиков (S_i) определяемого ПАУ (стандартного образца). Для каждого измеряемого ПАУ получают градуировочный график и относительный градуировочный коэффициент A_i, который используют при обработке результатов измерений.

Градуировку хроматографа проводят не реже 1 раза в 6 месяцев, а также при смене хроматографической колонки, после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования, времени удерживания и/или нестабильность градуировочной характеристики (10.4).

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Проверку стабильности градуировочных характеристик проводят перед выполнением измерений серии проб по результатам хроматографирования одного из градуировочных растворов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное значение массовой концентрации отличается от аттестованного значения не более чем на 20 %, а время удерживания определяемых ПАУ в градуировочном растворе отклоняется от установленного при градуировке времени удерживания не более чем на 3 %.

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

Если градуировочная зависимость нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием не менее 2-х других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При превышении норматива стабильности градуировочной характеристики хотя бы для одного из растворов, строят новый градуировочный график.

Определяемые ПАУ идентифицируют по абсолютным временам удерживания.

10.5 Установление поправочных коэффициентов

Образцы для установления поправочных коэффициентов, учитывающих потери при пробоподготовке, готовят с использованием дистиллированной воды и аттестованных растворов с массовыми концентрациями определяемых органических веществ (см. табл. 1) соответствующими нижней границе, верхней границе и середине диапазона измерений. Поправочные коэффициенты устанавливаются для каждого типа пробоподготовки (11.3.1 и 11.3.2).

Приготовленные образцы подвергают процедуре пробоподготовки. Полученные экстракты хроматографируют и определяют массовую концентрацию каждого вещества в образце (X_i). Затем вычисляют поправочный коэффициент $K_{пi}$ для каждого ПАУ, учитывающий потери при пробоподготовке, как отношение измеренного значения массовых концентраций ПАУ в образце, подвергнутом процедуре пробоподготовки, к аттестованному значению массовых концентраций этих веществ в образце по формуле

$$K_{пi} = \frac{X_i}{C_{пi}} ,$$

где:

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

C_{ni} – аттестованное значение массовой концентрации определяемого вещества в *i*-ом образце, мкг/дм^3.

Для каждой выбранной точки диапазона измерений используют не менее 10 образцов с одинаковой массовой концентрацией и рассчитывают K_{ni} для каждого выбранного результата. Поправочный коэффициент $K_{niср}$, учитывающий потери при пробоподготовке, для всего диапазона измерений рассчитывают как среднее арифметическое значение полученных коэффициентов K_{ni}. Поправочный коэффициент обязательно устанавливают при внедрении методики и используют при обработке результатов измерений (пункт 12).

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

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении измерений массовых концентраций ПАУ выполняют следующие операции:

11.1 Подготовка оборудования

Хроматографическую систему выводят на режим в соответствии с условиями, указанными в 10.1. Компьютер устанавливают в режим измерения массовых концентраций для метода абсолютной градуировки с использованием определенных при градуировке градуировочных коэффициентов (10.3).

11.2 Подготовка реактивов

11.2.1 Проверка чистоты гексана.

Проверку чистоты каждой новой партии очищенного гексана осуществляют с помощью хроматографа. Для этого в коническую колбу вместимостью 100 см^3 помещают 75 см^3 гексана и упаривают до объема приблизительно 0,5–1 см^3 на песчаной бане при температуре (60±5) °С в токе воздуха. Остаток экстракта количественно переливают во флакон вместимостью 2 см^3 (5.1.21) и осторожно выпаривают в токе воздуха до едва заметных следов гексана (нельзя упаривать досуха!). Затем флакон оставляют на столе вытяжного шкафа до полного улетучивания гексана. По окончании упаривания во флакон добавляют 0,5 см^3 ацетонитрила и герметично закрывают.

Полученный экстракт анализируют в условиях хроматографирования пробы. Гексан считают пригодным при отсутствии на хроматограмме пиков, мешающих определению ПАУ.

Примечание – В случае необходимости дополнительной очистки гексана в лаборатории гексан перегоняют с помощью установки (5.1.20), отбрасывая первую и последнюю порцию отгона.

11.2.2 Проверка чистоты сульфата натрия

Проверку чистоты каждой новой партии сульфата натрия осуществляют с помощью хроматографа. Для этого 75 $см^3$ гексана пропускают через коническую воронку с безводным натрием сернокислым (слой 3–4 см), на дно конусной части воронки следует положить немного ваты, и упаривают до объема приблизительно 0,5–1 $см^3$ на песчаной бане при температуре (60±5) °С в токе воздуха. Остаток экстракта количественно переливают во флакон вместимостью 2 $см^3$ (5.1.21) и осторожно выпаривают в токе воздуха до едва заметных следов гексана (нельзя упаривать досуха!). Затем флакон оставляют на столе вытяжного шкафа до полного улетучивания гексана. По окончании упаривания во флакон добавляют 0,5 $см^3$ ацетонитрила и герметично закрывают.

Полученный экстракт анализируют в условиях хроматографирования пробы. Сульфат натрия считают пригодным при отсутствии на хроматограмме пиков, мешающих определению ПАУ.

11.3 Подготовка пробы

11.3.1 Подготовка пробы сточной воды

Анализ сточных вод проводится следующим образом: отмеряют мензуркой 1000 $см^3$ пробы воды. С помощью индикаторной бумаги измеряют pH. В том случае, если значение pH выходит за диапазон (6-7) ед. pH, то при перемешивании добавляют по каплям раствор хлороводородной кислоты (10.2.1.) или раствор гидроксида натрия (10.2.2.) и доводят pH до нужного значения. Затем содержимое мензурки переносят в делительную воронку вместимостью 2 $дм^3$, добавляют 75 $см^3$ гексана и проводят экстракцию с помощью шюттель-аппарата со скоростью (60–80) встряхиваний в минуту в течение 10 мин. Затем делительную воронку оставляют в покое на (10–15) минут до полного разделения слоев. Далее сливают воду, а гексановый экстракт собирают в химический стакан вместимостью 150 $см^3$. Затем делительную воронку обмывают небольшим количеством гексана, смыв добавляют к экстракту.

В случае анализа очень загрязненных проб, гексановый экстракт часто плохо отделяется от воды и представляет собой мутную суспензию с большим количеством воды. К такому экстракту добавляют при перемешивании небольшими порциями сульфат натрия до полного осветления гексанового экстракта.

Далее экстракт пропускают через коническую воронку с безводным сульфатом натрия (слой 3–4 см), на дно конусной части воронки следует положить немного ваты. Осушенный экстракт собирают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 $см^3$. Затем экстракт упаривают на

песчаной бане при температуре (60±5) °С в токе воздуха до объема приблизительно 0,5–1 см^3. Остаток экстракта количественно переливают во флакон вместимостью 2 см^3 (5.1.21) и осторожно выпаривают в токе воздуха (5.1.6) до едва заметных следов гексана (нельзя упаривать досуха!). Затем флакон оставляют на столе вытяжного шкафа до полного улетучивания гексана. По окончании упаривания во флакон добавляют 0,5 см^3 ацетонитрила и герметично закрывают.

11.3.2 Подготовка пробы питьевой или природной воды

Для анализа питьевых или природных вод используется техника микроэкстракции. Перед проведением микроэкстракции необходимо проверить значения pH. Для этого отмеряют мензуркой 1000 см^3 пробы воды и с помощью индикаторной бумаги измеряют pH. В том случае, если значение pH выходит за диапазон (6–7) ед. pH, то при перемешивании добавляют по каплям раствор хлороводородной кислоты (10.2.1) или раствор гидроокиси натрия (10.2.2) и доводят pH до нужного значения.

Затем содержимое мензурки переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, пипеткой добавляют 5 см^3 гексана и проводят интенсивное перемешивание пробы в течение 30 минут с помощью магнитной мешалки (5.1.11). После окончания перемешивания к пробе добавляют дистиллированную воду с таким расчетом, чтобы гексановый слой собрался в верхней части мерной колбы. Колбу оставляют в покое на 5–10 минут до полного разделения слоев. Если слои плохо отделяются друг от друга (чаще всего это наблюдается при анализе природных вод), то к пробе добавляется по каплям небольшое количество метанола до полного разделения слоев. Затем из верхней части колбы отбирают гексановый экстракт с помощью шприца однократного применения вместимостью 2 или 5 см^3 и помещают экстракт в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см^3. Коническую колбу с экстрактом закрывают пленкой «Parafilm M» (5.2.11). Собранный экстракт выдерживают не менее 2-х часов в морозильной камере при температуре минус (12–24)°С. Это обеспечивает переход воды, которая осталась в экстракте, в лед, образующийся на стенках колбы. После этого экстракт быстро переливают в чистые колбы того же объема. Затем экстракт упаривают на песчаной бане с температурой (60±5) °С в токе воздуха до объема приблизительно 0,5–1 см^3. Остаток экстракта количественно переливают во флакон вместимостью 2 см^3 (5.1.21) и осторожно выпаривают в токе воздуха до едва заметных следов гексана (нельзя упаривать досуха!). Затем флакон оставляют на столе вытяжного шкафа до полного улетучивания гексана. По окончании упаривания во флакон добавляют 0,5 см^3 ацетонитрила и герметично закрывают

Таким образом, при обоих типах пробоподготовки фактор концентрирования составляет 2000.

11.4 Проведение измерений

Подготовленные экстракты хроматографируют в тот же день. В случае невозможности немедленного проведения анализа экстракты хранят в герметично закрытой посуде в морозильнике при температуре минус (12–24) °С не более 7 суток. Экстракты, хранившиеся в морозильнике, перед анализом выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Определяемые ПАУ идентифицируют по абсолютным временам удерживания в соответствии с градуировкой (10.3). В случае, когда массовая концентрация определяемого ПАУ в экстракте выше, чем максимальная массовая концентрация градуировочной характеристики, экстракт следует разбавить ацетонитрилом и провести измерение массовой концентрации разбавленного экстракта. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления.

При наличии детектора на диодной матрице правильность определения обнаруженных ПАУ рекомендуется подтвердить идентификацией пиков по УФ–спектрам, если массовая концентрация вещества в экстракте достаточна для измерения спектра.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений массовых концентраций ПАУ выполняют с помощью компьютера в соответствии с градуировочной характеристикой с учетом концентрирования и потерь при пробоподготовке по формуле

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

где:

X_i – содержание определяемого ПАУ в пробе, мкг/дм^3;

S_i – площадь пика определяемого ПАУ в анализируемом экстракте, мВ*с;

$V_э$ – объем экстракта, см^3;

A_i – относительный градуировочный коэффициент, мВ*с*см^3/мкг (10.3);

$V_а$ – объем анализируемой пробы воды, дм^3;

$K_{піср}$ – поправочный коэффициент, учитывающий потери определяемого ПАУ при пробоподготовке.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты количественного анализа в протоколах анализов представляют в виде:

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

где Δ - значение характеристики погрешности, которое рассчитывают по формуле $\Delta = \delta \times 0{,}01 \times X_i$

δ–значение показателя точности (таблица 2).

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

при массовой концентрации
от 0,001 до 0,01 мкг/дм^3 – 0,0001 мкг/дм^3;
свыше 0,01 до 0,1 мкг/дм^3 – 0,001 мкг/дм^3;
свыше 0,1 до 1 мкг/дм^3 – 0,01 мкг/дм^3;
свыше 1 до 10 мкг/дм^3 – 0,1 мкг/дм^3;
свыше 10 до 500 мкг/дм^3 – 1 мкг/дм^3.

14 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

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

Значения пределов повторяемости (r) приведены в таблице 7.

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

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

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

Значения пределов воспроизводимости (R) приведены в таблице 7.

Т а б л и ц а 7 - Диапазон измерений, значения предела повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95) r, %	Предел воспроизводимости (при n=2 и P=0,95) R, %
Нафталин		
от 0,02 до 5,0 вкл.	49	59
св. 5,0 до 500 вкл.	28	34
Аценафтен		
от 0,006 до 5,0 вкл.	45	55
св. 5,0 до 50 вкл.	34	41
Флуорен		
от 0,006 до 5,0 вкл.	48	57
св. 5,0 до 100 вкл.	31	38
Фенантрен		
от 0,006 до 5,0 вкл.	45	56
св. 5,0 до 250 вкл.	31	38

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95) r, %	Предел воспроизводимости (при n=2 и P=0,95) R, %
Антрацен		
от 0,001 до 1,0 вкл.	42	59
св. 1,0 до 100 вкл.	29	41
Флуорантен		
от 0,02 до 5,0 вкл.	50	62
св. 5,0 до 250 вкл.	34	41
Пирен		
от 0,02 до 5,0 вкл.	45	56
св. 5,0 до 250 вкл.	29	36
Бенз(а)антрацен		
от 0,006 до 5,0 вкл.	49	60
св. 5,0 до 50 вкл.	31	39
Хризен		
от 0,003 до 5,0 вкл.	50	62
св. 5,0 до 50 вкл.	32	39
Бенз(в)флуорантен		
от 0,006 до 5,0 вкл.	49	60
св. 5,0 до 20 вкл.	29	41
Бенз(к)флуорантен		
от 0,001 до 1,0 вкл.	42	59
св. 1,0 до 20 вкл.	28	34
Бенз(а)пирен		
от 0,001 до 1,0 вкл.	42	59
св. 1,0 до 20 вкл.	25	32
Дибенз(a,h)антрацен		
от 0,006 до 5,0 вкл.	45	56
Бенз(q,h,i)перилен		
от 0,006 до 5,0 вкл.	45	56
Инден(1,2,3-cd)пирен		
от 0,02 до 0,1 вкл.	50	77
св.0,1 до 10 вкл.	50	64

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

- контроль стабильности результатов измерений путем контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и погрешности в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6). Образец для контроля готовят с использованием ГСО. Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

При отсутствии ГСО допускается использование веществ гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 98 %

или аттестованных растворов с относительной погрешностью не более 4 %, например, фирм «Supelco», «ChemService», «Dr. Ehrenstorfer» или любой другой.

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

15.2 Оперативный контроль процедуры измерений с применением образцов для контроля

В качестве образцов для контроля используют специально приготовленные растворы в дистиллированной воде с использованием ГСО или вещества гарантированной чистоты.

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

Результат контрольной процедуры $К_{кi}$ рассчитывают по формуле

$$К_{кi} = |X_i - C_i|,$$

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

C_i – аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля.

Норматив контроля $К_i$ рассчитывают по формуле

$$К_i = \Delta_{лi},$$

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

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

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

Значения δ приведены в таблице 2.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

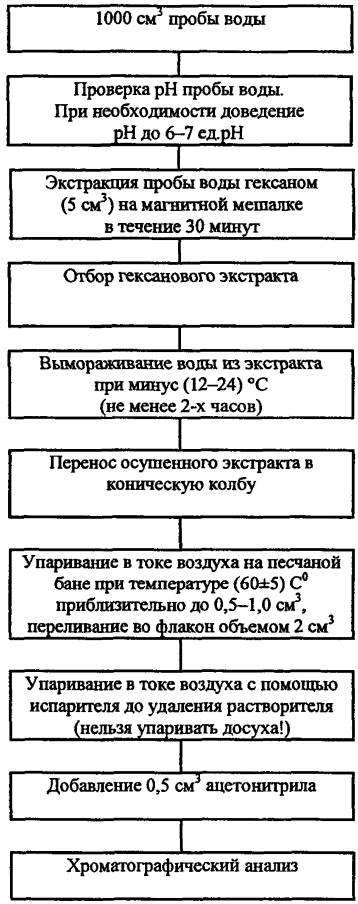
$$К_к \le К_i$$

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

15.3 Процедуру контроля стабильности показателей качества результатов анализа (повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности) проводят в соответствии с порядком, установленным в лаборатории.

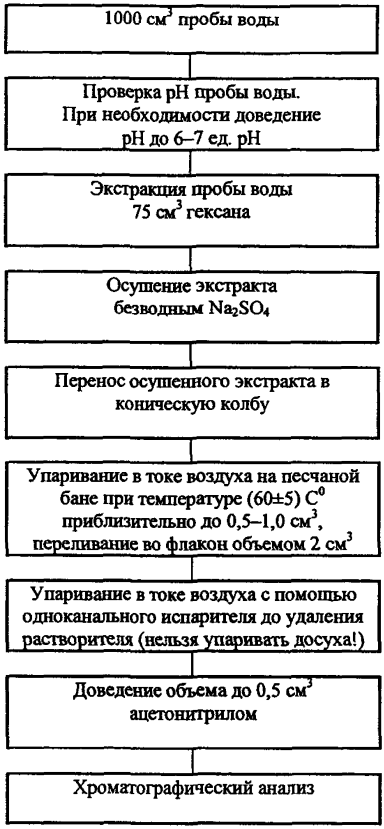
ПРИЛОЖЕНИЕ 1

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА ПИТЬЕВОЙ И ПРИРОДНОЙ ВОДЫ



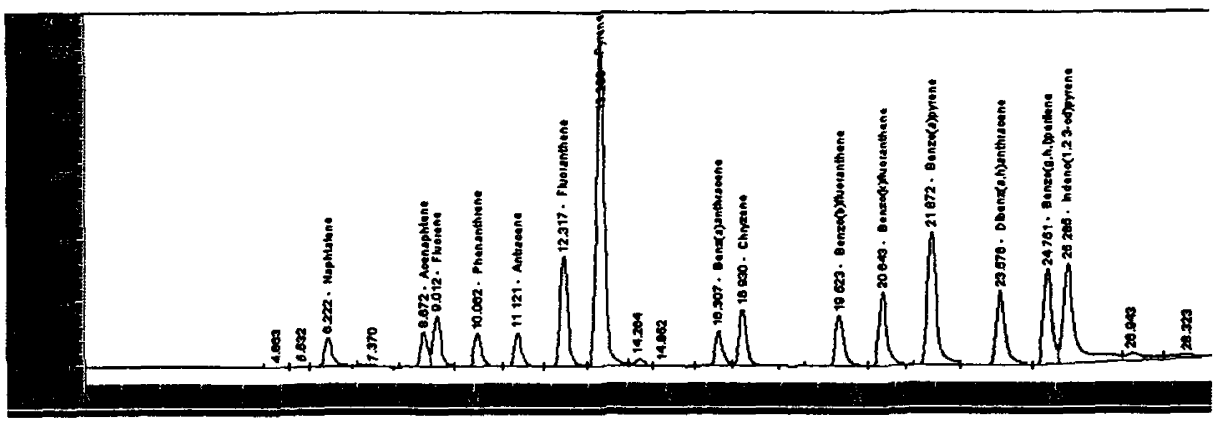
ПРИЛОЖЕНИЕ 2

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА СТОЧНОЙ ВОДЫ



ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Пример типичной хроматограммы градуировочного раствора смеси ПАУ



Примечание – Хроматограмма получена на хроматографе Agilent 1100

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 013/01.00301-2010/2012

Методика измерений массовых концентраций полициклических ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых, природных и сточных вод,

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

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.70-96 «Методика измерений массовых концентраций полициклических ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии», 2012 г., на 22 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

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

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

Директор ФБУ «ФЦАО» В.И. Цуканов

Дата выдачи: 27.08.2012

М.П.

117105, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А. Телефон: (495) 943-29-44. www.fcao.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел. 646-6088, 608-7617, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 013/01.00301-2010/2012 об аттестации методики измерений массовых концентраций полициклических ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на 2 листах

Таблица 1 – Диапазоны измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), ± δ, %
Нафталин			
от 0,02 до 5,0 вкл.	17,5	21	44
св. 5,0 до 500 вкл.	10	12	25
Аценафтен			
от 0,006 до 5,0 вкл.	16	19,5	40
св. 5,0 до 50 вкл.	12	14,5	30
Флуорен			
от 0,006 до 5,0 вкл.	17	20,5	42
св. 5,0 до 100 вкл.	11	13,5	28
Фенантрен			
от 0,006 до 5,0 вкл.	16	20	41
св. 5,0 до 250 вкл.	11	13,5	28
Антрацен			
от 0,001 до 1,0 вкл.	15	21	43
св. 1,0 до 100 вкл.	10,5	14,5	30
Флуорантен			
от 0,02 до 5,0 вкл.	18	22	45
св. 5,0 до 250 вкл.	12	14,5	30
Пирен			
от 0,02 до 5,0 вкл.	16	20	41
св. 5,0 до 250 вкл.	10,5	13	27
Бенз(а)антрацен			
от 0,006 до 5,0 вкл.	17,5	21,5	44
св. 5,0 до 50 вкл.	11	14	29
Хризен			
от 0,003 до 5,0 вкл.	18	22	45
св. 5,0 до 50 вкл.	11,5	14	29
Бенз(в)флуорантен			
от 0,006 до 5,0 вкл.	17,5	21,5	44
св. 5,0 до 20 вкл.	10,5	14,5	30
Бенз(к)флуорантен			
от 0,001 до 1,0 вкл.	15	21	43
св. 1,0 до 20 вкл.	10	12	25
Бенз(а)пирен			
от 0,001 до 1,0 вкл.	15	21	43
св. 1,0 до 20 вкл.	9	11,5	24
Дибенз(a,h)антрацен			
от 0,006 до 5,0 вкл.	16	20	41
Бенз(q,h,i)перилен			
от 0,006 до 5,0 вкл.	16	20	41
Инден(1,2,3-cd)пирен			
от 0,02 до 0,1 вкл.	18	27,5	55
св. 0,1 до 10 вкл.	18	23	45

Примечание – Показатель точности измерений соответствует расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 013/01.00301-2010/2012 об аттестации методики измерений массовых концентраций полициклических ароматических углеводородов в питьевых, природных и сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на 2 листах

Таблица 2 - Диапазон измерений, значения предела повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мкг/дм^3	Предел повторяемости (при n=2 и P=0,95) r, %	Предел воспроизводимости (при n=2 и P=0,95) R, %
Нафталин		
от 0,02 до 5,0 вкл.	49	59
св. 5,0 до 500 вкл.	28	34
Аценафтен		
от 0,006 до 5,0 вкл.	45	55
св. 5,0 до 50 вкл.	34	41
Флуорен		
от 0,006 до 5,0 вкл.	48	57
св. 5,0 до 100 вкл.	31	38
Фенантрен		
от 0,006 до 5,0 вкл.	45	56
св. 5,0 до 250 вкл.	31	38
Антрацен		
от 0,001 до 1,0 вкл.	42	59
св. 1,0 до 100 вкл.	29	41
Флуорантен		
от 0,02 до 5,0 вкл.	50	62
св. 5,0 до 250 вкл.	34	41
Пирен		
от 0,02 до 5,0 вкл.	45	56
св. 5,0 до 250 вкл.	29	36
Бенз(а)антрацен		
от 0,006 до 5,0 вкл.	49	60
св. 5,0 до 50 вкл.	31	39
Хризен		
от 0,003 до 5,0 вкл.	50	62
св. 5,0 до 50 вкл.	32	39
Бенз(b)флуорантен		
от 0,006 до 5,0 вкл.	49	60
св. 5,0 до 20 вкл.	29	41
Бенз(k)флуорантен		
от 0,001 до 1,0 вкл.	42	59
св. 1,0 до 20 вкл.	28	34
Бенз(а)пирен		
от 0,001 до 1,0 вкл.	42	59
св. 1,0 до 20 вкл.	25	32
Дибенз(a,h)антрацен		
от 0,006 до 5,0 вкл.	45	56
Бенз(g,h,i)перилен		
от 0,006 до 5,0 вкл.	45	56
Инден(1,2,3-cd)пирен		
от 0,02 до 0,1 вкл.	50	77
св.0,1 до 10 вкл.	50	64

gost.e-ecolog.ru

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389, дата выдачи: 24.11.2009 г.) Т.Н. Попова