ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54503— 2011

ВОДА

Методы определения содержания полихлорированных бифенилов

ISO 6468:1996 (NEQ)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2013

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» совместно с Закрытым акционерным обществом «Центр исследования и контроля воды»

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2011 г. № 568-ст

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений международного стандарта ИСО 6468:1996 «Качество воды. Определение отдельных органических хлорсодержащих инсектицидов, полихлорированных бифенилов и хлорбензолов. Газохроматографический метод после экстракции в системе жидкость-жидкость» (ISO 6468:1996 «Water quality — Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes — Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction», NEQ)

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом 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, 2013

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 Термины и определения 2
4 Отбор проб 3
5 Метод газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (метод А) 3
6 Метод газовой хроматографии с электронозахватным детектированием (метод Б) 13
Приложение А (обязательное) Подготовка емкостей для хранения проб, лабораторной посуды, реактивов и материалов 19
Приложение Б (рекомендуемое) Характеристики молекулярных ионов для регистрации и идентификации ПХБ 20
Приложение В (рекомендуемое) Примеры условий хроматографического анализа 22
Приложение Г (обязательное) Определение массовой доли индивидуальных ПХБ в промышленной смеси ПХБ 23
Приложение Д (справочное) Экспериментрально установленные значения массовой доли индивидуальных ПХБ в некоторых промышленных смесях ПХБ 24
Приложение Е (обязательное) Определение эффективности извле6чения ПХБ из пробы анализируемой воды 25
Приложение Ж (обязательное) Способы очистки экстракта пробы анализируемой воды 26
Приложение И (справочное) Результаты проведенных межлабораторных испытаний по методу Б . . 27
Библиография 28

Введение

Полихлорированные бифенилы (далее — ПХБ) в биологическом отношении являются одними из наиболее опасных среди хлорорганических веществ.

Полихлорированные бифенилы или полихлорированные дифенилы — группа органических соединений, включающая в себя хлорзамещенные производные бифенила (дифенила), молекула которого составлена из двух бензольных колец, содержащих от 1 до 10 атомов хлора, соединенных с любым атомом углерода, соответствующих общей формуле $C_{12}H_nCl_n$, в которой $n = 1 \div 10$. В соответствии с рекомендациями IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry — Международный союз чистой и прикладной химии) всем им присвоены номера с № 1 по № 209 в порядке возрастания степени хлорирования.

ПХБ, встречающиеся в природных матрицах, представляют собой промышленные смеси с различной степенью хлорирования, которые использовались ранее в качестве теплоносителей, гидравлических жидкостей, диэлектриков в конденсаторах и трансформаторах, компонентов смазок и смазочных масел, добавок к пестицидам, краскам, копировальным бумагам, клеям, пластмассам. Промышленные смеси ПХБ производились во многих странах мира под разными торговыми марками.

ПХБ отличаются стабильностью по отношению к внешним воздействиям, имеют высокую температуру разложения, малую реакционную способность и, как следствие, трудно метаболизируют в природных средах. Процессы гидролиза и окисления в воде не разрушают ПХБ. Единственным реальным химическим процессом, разрушающим ПХБ, является фотолиз. Период полураспада моно-, ди-, три- и тетра-хлорированных бифенилов в поверхностной воде (глубина менее 0,6 м) летом при ярком солнечном освещении составляет от 17 до 210 сут, однако более высокохлорированные ПХБ слабо поглощают солнечные лучи. Биодеградация ПХБ в воде под воздействием аэробных и анаэробных микроорганизмов происходит очень медленно, начиная с тетра- и пентахлорзамещенных бифенилов, они практически не поддаются биологическому разложению. Растворимость ПХБ в воде зависит от числа атомов хлора в молекуле и изменяется от 0,00076 мг/дм^3 (для декахлорбифенила) до 4 мг/дм^3 (для монохлорбифенила). Поэтому промышленные смеси ПХБ, присутствующие в воде, имеют переменный состав как по происхождению, так и в результате изменений, происходящих в окружающей среде. По данным различных литературных источников, значения фоновых концентраций ПХБ варьируются от 0,5 нг/дм^3 до 20 нг/дм^3.

Для анализа таких сложных многокомпонентных смесей, как ПХБ, используют метод, основанный на определении нескольких (от 4 до 9) индивидуальных ПХБ, по содержанию которых проводят идентификацию промышленной смеси ПХБ или композиции этих смесей и рассчитывают суммарное содержание ПХБ.

Известен также метод определения суммы ПХБ путем перевода всех индивидуальных ПХБ с различным содержанием атомов хлора в декахлорбифенил. Однако этот метод имеет сложную предварительную подготовку пробы путем ее перхлорирования и дает завышенные результаты из-за возможного хлорирования до декахлорбифенила и других соединений, например бифенила, нафталина, терпенов.

В особую группу выделяют диоксиноподобные ПХБ №№ 60, 77, 81, 126, 169, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189, содержание которых в промышленных смесях ПХБ составляет доли процента. В силу диоксиноподобного строения они обладают повышенной биологической активностью и для них установлены токсические (диоксиновые) эквиваленты по отношению к самому опасному 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксину. Определение диоксиноподобных ПХБ требует применения методов, аналогичных используемым при измерении диоксинов, поэтому их определение в рамках настоящего стандарта не рассматривается.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДА

Методы определения содержания полихлорированных бифенилов

Water. Method for determination of polychlorinated biphenyls

Дата введения — 2013—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на питьевые, в том числе расфасованные в емкости, природные (поверхностные и подземные) и сточные воды и устанавливает определение содержания полихлорированных бифенилов (далее — ПХБ):

2,4,4′ — трихлорбифенила (далее — ПХБ 28);

2,2′,5,5′ — тетрахлорбифенила (далее — ПХБ 52);

2,2′,4,5,5′ — пентахлорбифенила (далее — ПХБ 101);

2,3′,4,4′,5 — пентахлорбифенила (далее — ПХБ 118);

2,2′,3,4,4′,5′ — гексахлорбифенила (далее — ПХБ 138);

2,2′,4,4′,5,5′ — гексахлорбифенила (далее — ПХБ 153);

2,2′,3,4,4′,5,5′ — гептахлорбифенила (далее — ПХБ 180);

2,2′,3,3′,4,4′,5,5′ — октахлорбифенила (далее — ПХБ 194) методом газовой хроматографии:

- с масс-селективным детектированием после жидкостно-жидкостной экстракции (метод А) массовых концентраций индивидуальных ПХБ (ПХБ 28, ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 118, ПХБ 138, ПХБ 153, ПХБ 180) в питьевых, природных и сточных водах от 2 нг/дм^3 до 100000 нг/дм^3 и суммарного содержания ПХБ от 2 нг/дм^3 до $3,5 \cdot 10^6$ нг/дм^3;
- с электронозахватным детектированием после жидкостно-жидкостной экстракции (метод Б) массовых концентраций индивидуальных ПХБ (ПХБ 28, ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 118, ПХБ 138, ПХБ 153, ПХБ 180, ПХБ 194) от 10 нг/дм^3 до 50000 нг/дм^3.

Метод А является арбитражным.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий*

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

ГОСТ Р 51593—2000 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ Р 52406—2005 Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии

ГОСТ Р 52361—2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

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

---

* Отменен. С 01.01.2012 действует ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009.

Издание официальное

ГОСТ 745—2003 Фольга алюминиевая для упаковки. Технические условия
ГОСТ 1277—75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия
ГОСТ 1770—74 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 4461—77 Реактивы. Кислота азотная.Технические условия
ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 6995—77 Реактивы. Метанол-яд. Технические условия
ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия
ГОСТ 9968—86 Метилен хлористый технический. Технические условия
ГОСТ 14262—78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 21241—89 Пинцеты медицинские. Общие технические требования и методы испытаний
ГОСТ 24363—80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 28311—89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. 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 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины и их определения:

3.1

аналит (analyte): Компонент, искомый или определяемый в пробе вещества или материала объекта аналитического контроля.

[ГОСТ Р 52361, статья 17]

3.2

образец сравнения (reference material): Материал или вещество объекта аналитического контроля, достаточно однородное в отношении одной или нескольких надежно установленных характеристик, чтобы быть использованными при калибровке прибора, оценке метода измерений или приписывания значений этих характеристик материалам или веществам.

[ГОСТ Р 52361, статья 30]

3.3

холостой опыт (blank experiment): Проведение процедуры анализа вещества или материала объекта аналитического контроля без аналитической пробы.

[ГОСТ Р 52361, статья 31]

3.4

холостая проба [blank (sample)]: Проба вещества объекта аналитического контроля, аналогичная аналитической пробе, но не содержащая аналита.

[ГОСТ Р 52361, статья 32]

3.5 **внутренний стандарт** (internal standard): Соединение, которое добавляется в анализируемую пробу, сходное по структуре и близкое по физико-химическим свойствам с аналитами, не содержащееся в пробе.

3.6 **суррогатный внутренний стандарт** (surrogate standard): Внутренний стандарт, который вносится в анализируемую пробу до экстракции, моделирует поведение аналитов и используется для количественного определения аналитов.

3.7 **внутренний стандарт выхода** (recovery standard): Внутренний стандарт, который вносится в пробу непосредственно перед инструментальным анализом и используется для расчета выхода суррогатных внутренних стандартов.

4 Отбор проб

4.1 Общие требования к отбору проб воды — по ГОСТ Р 51592 и ГОСТ Р 51593.

При отборе проб необходимо обеспечить отсутствие потерь определяемых ПХБ и исключить возможность внесения в пробу анализируемой воды дополнительных мешающих веществ. Предпочтительно использовать стеклянные, эмалированные или изготовленные из нержавеющей стали устройства.

Пробу отбирают в емкость из темного стекла вместимостью не менее 0,5 $дм^3$, снабженную притертой пробкой или завинчивающейся крышкой и прокладкой из инертного материала. Емкость заполняют водой по «плечики» бутыли.

Примечание — Подготовка емкостей для хранения проб — в соответствии с требованиями приложения А.

4.2 Если pH пробы более 8, то для понижения pH до значений 5—8 в отобранную пробу перед началом анализа или хранения добавляют серную кислоту. Значения pH определяют с помощью индикаторной бумаги.

4.3 Отобранные пробы хранят в темном месте при температуре 2 °С — 5 °С. При этом:

4.3.1 Для метода А:

- в отобранную пробу вносят 50 $мм^3$ раствора суррогатных внутренних стандартов (см. 5.3.12.1) и хранят не более 1 мес.

4.3.2 Для метода Б:

- отобранные пробы экстрагируют органическим растворителем (см. экстрагент по 6.2) не позднее 24 ч после их отбора и полученные экстракты хранят не более 2 мес.

Примечание — Перед началом анализа, выполняемого после длительного хранения, объем экстракта пробы при необходимости доводят экстрагентом до начального объема.

5 Метод газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (метод А)

5.1 Сущность метода

Сущность метода заключается во внесении в пробу анализируемой воды суррогатных внутренних стандартов, экстракции ПХБ из пробы воды органическим растворителем, очистке экстракта от сопутствующих соединений и хромато-масс-спектрометрическом анализе экстракта в режиме регистрации выбранных ионов (selected ion monitoring — SIM) с последующей идентификацией и определением массовых концентраций индивидуальных ПХБ.

Определение суммарного содержания ПХБ в пробе выполняют на основе данных о массовой доле аналитов в промышленных смесях ПХБ и измеренного содержания аналитов в пробе анализируемой воды.

Примечания

1 Промышленные смеси ПХБ имеют характерный состав как по набору, так и по соотношению индивидуальных ПХБ, что позволяет проводить идентификацию промышленной смеси ПХБ.

2 Если промышленная смесь ПХБ, которой вызвано загрязнение анализируемой воды, неизвестна, то для проведения расчетов выбирают наиболее близкую по составу промышленную смесь.

5.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Хроматограф газовый с масс-селективным детектором (далее — хромато-масс-спектрометр), оснащенный капиллярной колонкой и компьютером с программным обеспечением для обработки масс-спектрометрических и хроматографических данных.

Колонка хроматографическая капиллярная с неподвижной слабо полярной фазой, например HP-5MS, внутренним диаметром 0,25 или 0,32 мм, длиной не менее 25 м, толщиной пленки неподвижной фазы 0,2 или 0,25, или 0,32 мкм.

Весы, обеспечивающие точность взвешивания с пределом допускаемой абсолютной погрешности ± 0,05 г по ГОСТ Р 53228.

Колбы мерные 2-100-2 по ГОСТ 1770.

Дозаторы пипеточные переменного объема от 1 до 5 $см^3$ с погрешностью дозирования не более 1 % по ГОСТ 28311.

Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнений 1, 2, 2а, 3, 4 или 4а по ГОСТ 1770.

Микрошприцы с допускаемой погрешностью дозирования не более 5 %.

Образцы сравнения (ОС):

Растворы ПХБ с аттестованным значением массовых концентраций ПХБ:

- ОС ПХБ 28 номинальной концентрации 100 нг/$мм^3$;
- ОС ПХБ 52 номинальной концентрации 100 нг/$мм^3$;
- ОС ПХБ 101 номинальной концентрации 100 нг/$мм^3$;
- ОС ПХБ 118 номинальной концентрации 100 нг/$мм^3$;
- ОС ПХБ 138 номинальной концентрации 100 нг/$мм^3$;
- ОС ПХБ 153 номинальной концентрации 100 нг/$мм^3$;
- ОС ПХБ 180 номинальной концентрации 100 нг/$мм^3$.

Суррогатные внутренние стандарты с аттестованным значением массовых концентраций ПХБ:

- ОС ПХБ 29 номинальной концентрации 100 нг/$мм^3$;
- ОС ПХБ 112 номинальной концентрации 100 нг/$мм^3$.

Внутренний стандарт выхода с аттестованным значением массовой концентрации ПХБ:

- ОС ПХБ 207 номинальной концентрации 100 нг/$мм^3$.

Примечания

1 Допускается применять в качестве ОС ПХБ растворы определяемых ПХБ с другими номинальными концентрациями и/или импортные стандартные (аттестованные) образцы, допущенные к применению в установленном в Российской Федерации порядке.

2 Допускается применять в качестве внутренних стандартов другие ПХБ, например изотопномеченые аналоги аналитов, в соответствии с инструкциями по их применению и процедуре приготовления растворов, аналогичной 5.3.12.

Образцы сравнения промышленных смесей ПХБ (далее — ОС промышленных смесей) с аттестованным значением массовой концентрации и номинальной концентрацией 100 нг/$мм^3$:

- ОС промышленных смесей Aroclor 1016;
- ОС промышленных смесей Aroclor 1221;
- ОС промышленных смесей Aroclor 1232;
- ОС промышленных смесей Aroclor 1242;
- ОС промышленных смесей Aroclor 1248;
- ОС промышленных смесей Aroclor 1254;
- ОС промышленных смесей Aroclor 1260.

Примечание — Допускается применять растворы других промышленных смесей с другими номинальными концентрациями.

Холодильник бытовой любого типа.

Шкаф сушильный лабораторный любого типа, поддерживающий температуру от 50 °С до 200 °С с погрешностью не более ± 5 °С.

Электропечь лабораторная муфельная, поддерживающая температуру от 350 °С до 800 °С с погрешностью не более ± 20 °С.

Испаритель ротационный любого типа.

Колбонагреватель любого типа.

Колонки стеклянные длиной от 250 до 300 мм и внутренним диаметром от 15 до 20 мм с носиком или краном.

Емкости стеклянные вместимостью около 2 $см^3$ с герметичной завинчивающейся (или обжимной) пробкой и тефлоновой прокладкой.

Емкости стеклянные для отбора проб воды вместимостью не менее 0,5 $дм^3$ с притертой пробкой или завинчивающейся крышкой и прокладкой из инертного материала.

Насос водоструйный по ГОСТ 25336.

Чашка фарфоровая по ГОСТ 9147.

Воронка делительная вместимостью от 1,0 до 2,0 $дм^3$ по ГОСТ 25336 со стеклянной или фторопластовой пробкой.

Посуда и оборудование лабораторное стеклянное (воронка лабораторная, дефлегматор елочный, колбы плоскодонные, колбы круглодонные, колбы остродонные, колбы грушевидные, стаканы химические, эксикатор) по ГОСТ 25336.

Пинцет медицинский по ГОСТ 21241.

Растворители: ацетон по ГОСТ 2603, х. ч., метилен хлористый по ГОСТ 9968, х. ч., гексан для хроматографии, х. ч., метанол по ГОСТ 6995, х. ч., изооктан для хроматографии, х. ч.

Примечание — Применяемые растворители должны соответствовать требованиям, установленным в А.2 и А.3 (приложение А).

Кислота серная по ГОСТ 14262, ос. ч.

Натрий сернокислый безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166, х. ч.

Калия гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363, х. ч.

Серебро азотнокислое (нитрат серебра) по ГОСТ 1277, ч. д. а.

Силикагель для хроматографии с размером зерна 0,063—0,200 мм.

Алюминия оксид (основной) для хроматографии с размером зерна 0,063—0,200 мм.

Гелий газообразный высокой чистоты с объемной долей не менее 99,995 %.

Азот газообразный по ГОСТ 9293, ос. ч.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х. ч.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Материал кварцевый волокнистый или стекловата.

Фольга алюминиевая по ГОСТ 745.

Проволока медная диаметром менее 0,05 мм, без лакокрасочного покрытия.

Бумага индикаторная универсальная.

Примечание — Допускается применять другие средства измерений, аппаратуру, вспомогательные устройства, реактивы с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

5.3 Порядок подготовки к проведению измерений

5.3.1 Подготовка лабораторной посуды, реактивов и материалов — в соответствии с требованиями приложения А.

5.3.2 Подготовка безводного сульфата натрия

Сульфат натрия помещают в фарфоровую чашку и выдерживают в муфельной электропечи при температуре (650 ± 20) °С не менее 6 ч.

Срок хранения подготовленного сульфата натрия в закрытой стеклянной емкости при комнатной температуре — не более 3 мес.

5.3.3 Подготовка кварцевого волокнистого материала и стекловаты

Кварцевый волокнистый материал или стекловату помещают в фарфоровую чашку и выдерживают в муфельной электропечи не менее 6 ч при температуре (800 ± 20) °С — для кварцевого материала, (450 ± 20) °С — для стекловаты.

Срок хранения подготовленного материала в закрытой стеклянной емкости не ограничен.

5.3.4 Подготовка силикагеля

Силикагель помещают в стеклянную колонку и промывают хлористым метиленом из расчета 100—110 $см^3$ на 50 г силикагеля, затем через колонку пропускают азот до удаления остатков растворителя. Колонку с силикагелем помещают в сушильный шкаф, нагретый до температуры (50 ± 5) °С, затем температуру доводят до (180 ± 5) °С и выдерживают не менее 4 ч или до температуры (130 ± 5) °С и выдерживают не менее 15 ч.

Подготовленный силикагель быстро, не охлаждая, переносят в емкость из темного стекла и закрывают. Срок хранения подготовленного силикагеля при комнатной температуре не более 3 мес.

5.3.5 Подготовка силикагеля с массовой долей серной кислоты 40 % (далее — импрегнированного серной кислотой)

В стеклянную круглодонную колбу вместимостью 500 $см^3$, снабженную притертой пробкой, помещают (22,0 ± 0,5) $см^3$ концентрированной серной кислоты и быстро добавляют (60 ± 2) г нагретого в сушильном шкафу при температуре 130 °С — 180 °С силикагеля (см. 5.3.4), не допуская его охлаждения и длительного контакта с воздухом. Колбу интенсивно встряхивают до получения однородного свободно сыпучего порошка и выдерживают в течение 24 ч в закрытом эксикаторе.

Срок хранения подготовленного силикагеля в емкости из темного стекла при комнатной температуре не более 3 мес.

5.3.6 Подготовка силикагеля с массовой долей гидроксида калия 33 % (далее — импрегнированного гидроксидом калия)

В стакан из термостойкого стекла помещают (50,0 ± 0,5) г гидроксида калия, добавляют примерно 150 $см^3$ метанола, нагревают содержимое до растворения гидроксида калия, после чего дают раствору остыть до температуры 30 °С — 40 °С и при постоянном помешивании добавляют (100 ± 3) г силикагеля по 5.3.4, затем интенсивно перемешивают до получения однородной массы, остатки метанола отдувают азотом при температуре 60 °С — 70 °С. После получения однородного сыпучего порошка его выдерживают в сушильном шкафу при температуре (130 ± 5) °С не менее 15 ч.

Подготовленный силикагель быстро, не охлаждая, переносят в емкость из темного стекла и закрывают. Срок хранения подготовленного силикагеля при комнатной температуре — не более 3 мес.

5.3.7 Подготовка силикагеля с массовой долей нитрата серебра 10 % (далее — импрегнированного нитратом серебра)

В круглодонную колбу вместимостью 250 $см^3$ наливают примерно 100 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 5,6 г нитрата серебра и растворяют, затем добавляют (50 ± 1) г силикагеля по 5.3.4 и перемешивают, после чего отгоняют воду на ротационном испарителе при температуре 60 °С — 70 °С. После получения однородного сыпучего порошка его выдерживают в сушильном шкафу при температуре (130 ± 5) °С не менее 12 ч.

Подготовленный силикагель быстро, не охлаждая, переносят в емкость из темного стекла и закрывают.

Примечание — При подготовке силикагеля, импрегнированного нитратом серебра, емкости защищают от воздействия света. В случае потемнения силикагеля в процессе подготовки или при хранении процедуру выполняют заново с новой порцией исходного силикагеля.

Срок хранения подготовленного силикагеля при комнатной температуре в защищенном от воздействия света месте — не более 3 мес.

5.3.8 Приготовление смеси гексан/хлористый метилен в соотношении 98 : 2, % об.

Для приготовления 100 $см^3$ смеси в колбу вместимостью 150 $см^3$ вносят 98 $см^3$ гексана и добавляют 2 $см^3$ хлористого метилена.

Смесь готовят непосредственно перед использованием.

5.3.9 Приготовление раствора азотной кислоты с массовой долей (3—5) %

Для приготовления 50 $см^3$ раствора азотной кислоты в колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 50 $см^3$ дистиллированной воды и добавляют 1,5—2,5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты.

Срок хранения раствора — не более 3 мес.

5.3.10 Подготовка шариков из медной проволоки

Медную проволоку скатывают в неплотные шарики диаметром от 5 до 10 мм, которые помещают на 1—1,5 мин в емкость с раствором азотной кислоты (см. 5.3.9), затем шарики пинцетом вынимают из раствора, помещают в воронку Бюхнера и промывают большим количеством дистиллированной воды. С помощью пинцета стряхивают остатки дистиллированной воды с шариков, быстро ополаскивают в ацетоне, вынимают и стряхивают остатки ацетона и быстро переносят в емкость с гексаном.

Шарики готовят непосредственно перед использованием и хранят под слоем гексана до применения.

5.3.11 Подготовка оксида алюминия

Необходимое количество оксида алюминия (из расчета 5 $см^3$ на 0,5 $дм^3$ пробы анализируемой воды) помещают в стеклянную колонку и выдерживают в течение 4 — 5 ч в муфельной печи при температуре (370 ± 20) °С в потоке азота, затем охлаждают в потоке азота до комнатной температуры.

Срок хранения подготовленного оксида алюминия в герметично закрытой емкости при комнатной температуре — не более 24 ч.

5.3.12 Приготовление растворов ПХБ

Растворы ПХБ готовят в стеклянных емкостях (виалах), снабженных завинчивающейся крышкой и тефлоновой прокладкой, с использованием микрошприцев.

5.3.12.1 Приготовление раствора суррогатных внутренних стандартов ПХБ 29 и ПХБ 112 массовой концентрации 1 нг/мм^3

Для приготовления 1000 мм^3 раствора суррогатных внутренних стандартов в емкость вместимостью около 2000 мм^3 вносят 980 мм^3 изооктана, 10 мм^3 ОС ПХБ 29 (см. 5.2) с номинальной концентрацией 100 нг/мм^3 и 10 мм^3 ОС ПХБ 112 (см. 5.2) с номинальной концентрацией 100 нг/мм^3.

Срок хранения раствора суррогатных внутренних стандартов при температуре не выше минус 10 °С — не более года.

5.3.12.2 Приготовление раствора внутреннего стандарта выхода ПХБ 207 массовой концентрации 1 нг/мм^3

Для приготовления 1000 мм^3 раствора внутреннего стандарта выхода в емкость вместимостью около 2000 мм^3 вносят 990 мм^3 изооктана и 10 мм^3 ОС ПХБ 207 (см. 5.2) с номинальной концентрацией 100 нг/мм^3.

Срок хранения раствора внутреннего стандарта выхода при температуре не выше минус 10 °С — не более года.

5.3.12.3 Приготовление исходного раствора смеси аналитов массовой концентрации 1 нг/мм^3

В емкость вместимостью около 2000 мм^3 вносят 930 мм^3 изооктана, 10 мм^3 раствора ОС ПХБ 28 с номинальной концентрацией 100 нг/мм^3, 10 мм^3 раствора ОС ПХБ 52 с номинальной концентрацией 100 нг/мм^3, 10 мм^3 раствора ОС ПХБ 101 номинальной концентрации 100 нг/мм^3, 10 мм^3 раствора ОС ПХБ 118 номинальной концентрации 100 нг/мм^3, 10 мм^3 раствора ОС ПХБ 138 номинальной концентрации 100 нг/мм^3, 10 мм^3 раствора ОС ПХБ 153 номинальной концентрации 100 нг/мм^3 и 10 мм^3 раствора ОС ПХБ 180 номинальной концентрации 100 нг/мм^3 (см. 5.2).

Срок хранения исходного раствора смеси аналитов при температуре не выше минус 10 °С — не более года.

5.3.12.4 Приготовление градуировочных растворов ПХБ

Градуировочные растворы ПХБ готовят в стеклянных емкостях с завинчивающейся крышкой и тефлоновой прокладкой. Готовят не менее пяти градуировочных растворов (см. таблицу 1).

Таблица 1 — Порядок приготовления градуировочных растворов

Номер градуировочного раствора ПХБ	Объем, мм^3			
	исходного раствора смеси аналитов (см. 5.3.12.3)	раствора суррогатных внутренних стандартов ПХБ 29 и ПХБ 112 (см. 5.3.12.1)	раствора внутреннего стандарта выхода ПХБ 207 (см. 5.3.12.2)	изооктана (см. 5.2)
1	400	50	50	—
2	125	50	50	300
3	50	50	50	350
4	5	50	50	400
5	1	50	50	400

Градуировочные растворы № 2 — № 5 готовят с использованием микрошприцев (см. 5.2) путем смешивания соответствующих объемов раствора смеси аналитов, растворов внутренних стандартов и изооктана (см. таблицу 1). При приготовлении градуировочного раствора № 1 изооктан не добавляют.

Например, для приготовления градуировочного раствора № 5 (см. таблицу 1) в стеклянную емкость вместимостью около 2000 мм^3 с завинчивающейся крышкой и тефлоновой прокладкой последовательно добавляют 400 мм^3 изооктана, 50 мм^3 раствора суррогатных внутренних стандартов ПХБ 29 и ПХБ 112 по 5.3.12.1, 50 мм^3 раствора внутреннего стандарта выхода ПХБ 207 по 5.3.12.2 и 1 мм^3 исходного раствора смеси аналитов по 5.3.12.3.

Содержание индивидуальных ПХБ в приготовленных (см. таблицу 1) градуировочных растворах приведено в таблице 2.

Таблица 2 — Содержание индивидуальных ПХБ в градуировочных растворах

ПХБ	Содержание ПХБ, нг, в градуировочных растворах				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Аналиты:					
ПХБ 28	400	125	50	5	1
ПХБ 52	400	125	50	5	1
ПХБ 101	400	125	50	5	1
ПХБ 118	400	125	50	5	1
ПХБ 138	400	125	50	5	1
ПХБ 153	400	125	50	5	1
ПХБ 180	400	125	50	5	1
Внутренние стандарты:					
ПХБ 29	50	50	50	50	50
ПХБ 112	50	50	50	50	50
ПХБ 207	50	50	50	50	50

Срок хранения градуировочных растворов при температуре не выше минус 10 °С — не более года.

Перед применением растворы внутренних стандартов, исходный раствор смеси аналитов и градуировочные растворы выдерживают при комнатной температуре 20—30 мин.

Примечание — Допускается приготовление растворов с другим содержанием (или массовой концентрацией) внутренних стандартов и аналитов, соответствующим диапазону измерений.

5.3.13 Подготовка хромато-масс-спектрометра

Хромато-масс-спектрометр с установленной хроматографической колонкой готовят к работе в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации.

Устанавливают следующие параметры работы масс-спектрометра:

- температура интерфейса 280 °С;
- температура ионного источника 230 °С;
- температура квадруполя 150 °С;
- энергия ионизирующих электронов 70 эВ;
- режим регистрации выбранных ионов.

Для аналитов и внутренних стадартов регистрируют любые два интенсивные молекулярные иона (далее — выбранные первый и второй ион). Характеристики молекулярных ионов приведены в таблицах Б.1 и Б.2 (приложение Б).

Условия хроматографического анализа устанавливают индивидуально для выбранной колонки, при этом соотношение сигнал/шум пиков молекулярных ионов каждого аналита на хроматограмме градуировочного раствора с минимальной концентрацией должно быть не менее 10. Пример условий хроматографического анализа приведен в В.1 (приложение В).

5.3.14 Градуировка хромато-масс-спектрометра

Градуировку проводят с использованием средств программного обеспечения хромато-масс-спектрометра.

При установленных условиях проведения анализа (см. 5.3.13) регистрируют по 5.5 масс-хроматограммы не менее пяти градуировочных растворов (см. 5.3.12.4).

По масс-хроматограммам градуировочных растворов устанавливают значения времени удерживания аналитов, внутренних стандартов ПХБ и определяют градуировочные характеристики аналитов.

Градуировку выполняют методом внутреннего стандарта с использованием площадей пиков одного или двух выбранных ионов индивидуального ПХБ [см. таблицы Б.1 и Б.2 (приложение Б)] и соответствующего внутреннего стандарта [см. таблицу Б.3 (приложение Б)]. Для этого определяют фактор отклика в виде зависимости между отношением площади (или суммы площадей) пика выбранного иона индивидуального ПХБ к площади (или сумме площадей) пика соответствующего внутреннего стандарта и отношением содержания индивидуального ПХБ к содержанию соответствующего внутреннего стандарта в градуировочном растворе.

Фактор отклика *RF* устанавливают для каждого аналита и суррогатного внутреннего стандарта по формуле

$$RF = \frac{A \cdot Q_{ст}}{A_{ст} \cdot Q_a}, \quad (1)$$

где A — площадь пика (или сумма площадей пиков) первого или второго выбранного иона индивидуального ПХБ;

$A_{ст}$ — площадь пика (или сумма площадей пиков) первого или второго выбранного иона соответствующего внутреннего стандарта;

Q_a — содержание индивидуального ПХБ в градуировочном растворе (см. таблицу 2), нг;

$Q_{ст}$ — содержание соответствующего внутреннего стандарта в градуировочном растворе (см. таблицу 2), нг.

Коэффициент линейной корреляции полученных градуировочных характеристик должен быть не менее 0,98 и стандартное (среднеквадратическое) отклонение фактора отклика *RF* во всем градуировочном диапазоне не должно превышать 20 %.

5.3.14.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Перед каждой серией измерений содержания ПХБ в пробах анализируемой воды проводят по 5.5 анализ одного из градуировочных растворов (см. таблицу 2) и рассчитывают по 5.6.2.1 значения содержания аналитов и суррогатных внутренних стандартов ПХБ 29 и ПХБ 112. Полученные значения не должны отличаться более чем на 20 % от значений содержания ПХБ в градуировочном растворе (см. таблицу 2). Если данное условие не выполняется, то повторяют процедуру контроля стабильности градуировочной характеристики прибора с использованием другого градуировочного раствора. При повторном невыполнении указанного критерия стабильности градуировочной характеристики проводят новую градуировку.

5.4 Подготовка пробы анализируемой воды к измерению

5.4.1 В емкость вместимостью около 2000 мм^3 вносят приблизительно 500 мм^3 ацетона, добавляют 50 мм^3 раствора суррогатных внутренних стандартов ПХБ 29 и ПХБ 112 (см. 5.3.12.1), затем полученный раствор вносят в емкость с пробой анализируемой воды, после чего емкость вместимостью около 2000 мм^3 ополаскивают тремя порциями ацетона приблизительно по 500 мм^3 каждая, которые также добавляют в емкость с пробой анализируемой воды и выдерживают не менее 4 ч.

Примечание — Раствор суррогатных внутренних стандартов не добавляют, если его внесли в пробу при ее отборе (см. 4.3.1).

5.4.2 Подготовленную по 5.4.1 пробу переносят из емкости в делительную воронку, после чего емкость ополаскивают ацетоном (10—15 см^3), который также переносят в делительную воронку с пробой. Затем в делительную воронку добавляют 20—25 см^3 гексана, плотно закрывают воронку и интенсивно встряхивают в течение 2—3 мин, периодически сбрасывая избыточное давление. Затем органический слой (экстракт) отделяют от водного и собирают. Процедуру экстракции повторяют дважды.

Делительную воронку ополаскивают гексаном (10—15 см^3), который объединяют с экстрактом пробы анализируемой воды. Затем полученный экстракт сушат, например, вымораживанием или над безводным сульфатом натрия (до свободного пересыпания осушителя).

5.4.3 Очистка экстракта пробы анализируемой воды

5.4.3.1 При наличии у экстракта (см. 5.4.2) интенсивной окраски его подвергают предварительной очистке следующим способом: в экстракт вносят 4—5 см^3 силикагеля, импрегнированного серной кислотой (см. 5.3.5), и выдерживают не менее 3—4 ч, периодически встряхивая содержимое колбы.

5.4.3.2 Готовят многослойную колонку следующим способом: в стеклянную колонку с внутренним диаметром от 15 до 20 мм помещают кварцевый волокнистый материал или стекловату (см. 5.3.3) в качестве подложки, на нее последовательно насыпают (2,0 ± 0,2) см^3 силикагеля, импрегнированного нитратом серебра (см. 5.3.7); (2,0 ± 0,2) см^3 силикагеля по 5.3.4; (3,0 ± 0,2) см^3 силикагеля, импрегнированного гидроксидом калия (см. 5.3.6); (2,0 ± 0,2) см^3 силикагеля по 5.3.4; (4,0 ± 0,2) см^3 силикагеля, импрегнированного серной кислотой (см. 5.3.5); (4,0 ± 0,2) см^3 силикагеля по 5.3.4; (2,0 ± 0,2) см^3 безводного сульфата натрия (см. 5.3.2).

Экстракт пробы анализируемой воды по 5.4.2 или 5.4.3.1 переносят в многослойную колонку, после чего емкость из-под экстракта ополаскивают тремя порциями по 5 см^3 гексана, которые тоже переносят в колонку. Когда уровень экстракта достигнет слоя сульфата натрия, колонку элюируют 60 см^3 смеси гексан/хлористый метилен (см. 5.3.8). Элюат собирают в колбу и упаривают на ротационном испарителе

или с использованием дефлегматора до объема примерно 0,5 см^3, после чего добавляют 0,05 см^3 раствора внутреннего стандарта ПХБ 207 (см. 5.3.12.2).

Примечания

1 При наличии априорной информации о загрязненности пробы нефтепродуктами и необходимости проведения очистки по 5.4.3.4 внутренний стандарт ПХБ 207 добавляют в пробу после проведения очистки на оксиде алюминия.

2 При каждом упаривании в экстракт добавляют около 0,2 см^3 изооктана для предотвращения потерь аналитов и внутренних стандартов.

5.4.3.3 Если в многослойной колонке слой силикагеля, импрегнированного нитратом серебра (см. 5.3.7), полностью окрашивается (высокое содержание молекулярной серы), то проводят доочистку экстракта с помощью шариков из медной проволоки (см. 5.3.10). Для этого шарики вносят в экстракт до тех пор, пока вновь добавленный шарик не перестанет темнеть, и выдерживают в течение 0,5 ч.

Примечание — Данный способ очистки позволяет исключить использование в многослойной колонке слоя силикагеля, импрегнированного нитратом серебра (см. 5.3.7).

Срок хранения очищенного экстракта в защищенном от света месте при температуре не выше минус 10 °С — не более года.

5.4.3.4 Если очистка способами 5.4.3.1—5.4.3.3 не дала удовлетворительного результата (в ходе хромато-масс-спектрометрического анализа установлен высокий уровень фона в пробе) или предполагается загрязнение пробы нефтепродуктами, то очистку экстракта проводят с использованием оксида алюминия (см. 5.3.11) следующим способом: в стеклянную колонку с внутренним диаметром 10 мм помещают кварцевый волокнистый материал или стекловату (см. 5.3.3) в качестве подложки, на нее насыпают 5 см^3 свежеприготовленного оксида алюминия (см. 5.3.11), затем 2 см^3 безводного сульфата натрия (см. 5.3.2), после чего на слой безводного сульфата натрия переносят экстракт (см. 5.4.2 или 5.4.3.1). Емкость из-под экстракта ополаскивают двумя порциями по 2—3 см^3 гексана, которые также переносят в колонку.

Затем проводят элюирование следующим способом: фракция 1—100 см^3 гексана; фракция 2—40 см^3 смеси гексан/хлористый метилен (см. 5.3.8).

Фракцию 1 отбрасывают, фракцию 2 собирают и упаривают на ротационном испарителе или с применением дефлегматора до объема около 0,5 см^3.

5.5 Порядок проведения измерений

5.5.1 Хромато-масс-спектрометрический анализ очищенного экстракта пробы анализируемой воды (см. 5.4) проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора в условиях, в которых была выполнена градуировка прибора (см. 5.3.13). Регистрируют масс-хроматограммы, фиксируют времена удерживания и измеряют площади пиков первого и/или второго выбранных ионов аналитов и внутренних стандартов [см. таблицу Б.1 (приложение Б)].

5.5.2 Разбавление очищенного экстракта пробы анализируемой воды проводят в тех случаях, когда содержание одного или нескольких аналитов в пробе превышает их содержание в наиболее концентрированном градуировочном растворе.

При этом измеряют объем очищенного экстракта ($V_э$) и проводят разбавление его в 100 раз следующим способом: в виалу вместимостью около 2 см^3, снабженную завинчивающейся крышкой и тефлоновой прокладкой, вносят 500 мм^3 изооктана, 5 мм^3 очищенного экстракта (далее — аликвота экстракта $V_{а.э}$), 50 мм^3 раствора смеси суррогатных внутренних стандартов ПХБ 29 и ПХБ 112 (см. 5.3.12.1).

Полученный разбавленный экстракт анализируют по 5.5.1, долю аликвоты учитывают при определении массовой концентрации аналитов в пробе по 5.6.

5.6 Обработка результатов измерений

5.6.1 Идентификация ПХБ

Аналит считается идентифицированным, если:

- время удерживания аналита относительно стандарта выхода не отличается от рассчитанного в процессе градуировки по 5.3.14 более чем на 3 %;
- соотношение сигнал/шум (S/N) для пиков каждого из молекулярных ионов аналита составляет не менее 3;
- отношение площадей пиков выбранных ионов аналита находится внутри допустимого диапазона отношений интенсивностей молекулярных ионов ПХБ [см. таблицу Б.2 (приложение Б)].

Если на полученной масс-хроматограмме экстракта пробы анализируемой воды аналиты не идентифицированы при соблюдении условий по 5.6.2.1, считают, что ПХБ не обнаружены.

5.6.2 Расчет содержания ПХБ в пробе анализируемой воды

5.6.2.1 Содержание аналитов и суррогатных внутренних стандартов ПХБ 29 и ПХБ 112 в пробе анализируемой воды $Q_а$, нг, рассчитывают с использованием средств программного обеспечения хромато-масс-спектрометра по градуировочным характеристикам, установленным по 5.3.14, по формуле

$$Q_а = \frac{AQ_{ст}}{A_{ст}RF}, \quad (2)$$

где A — площадь пика (или сумма площадей пиков) первого или второго выбранного иона индивидуального ПХБ;

$A_{ст}$ — площадь пика (или сумма площадей пиков) первого или второго выбранного иона соответствующего внутреннего стандарта [см. таблицу Б.3 (приложение Б)];

$Q_{ст}$ — содержание соответствующего внутреннего стандарта, внесенного в пробу, нг;

RF — фактор отклика индивидуального ПХБ, установленный по 5.3.14.

Для каждого суррогатного внутреннего стандарта (ПХБ 29 и ПХБ 112) должно выполняться условие

$$0{,}4 \le \frac{Q_{изм}}{Q_{вн}} \le 1{,}3, \quad (3)$$

где $Q_{изм}$ — содержание суррогатного внутреннего стандарта, измеренное в экстракте пробы анализируемой воды по 5.5.1, нг;

$Q_{вн}$ — содержание суррогатного внутреннего стандарта, внесенное в пробу анализируемой воды по 5.4.1, нг.

Если условие (3) не выполняется, то анализ выполняют повторно.

5.6.2.2 Если экстракт пробы был разбавлен, то содержание каждого аналита в пробе анализируемой воды $Q_а$, нг, рассчитывают по формуле

$$Q_а = Q_э \cdot P, \quad (4)$$

где $Q_э$ — содержание аналита в экстракте пробы анализируемой воды, рассчитанное по 5.6.2.1 (см. 5.5.1) или в аликвоте экстракта (см. 5.5.2), нг;

P — доля аликвоты экстракта, отобранная для разбавления, рассчитанная по формуле

$$P = \frac{V_э}{V_{а.э}}, \quad (5)$$

где $V_э$ — общий объем экстракта пробы анализируемой воды (см. 5.5.2), мм^3;

$V_{а.э}$ — объем аликвоты экстракта пробы анализируемой воды, взятый для разбавления (см. 5.5.2), мм^3.

5.6.2.3 Массовую концентрацию каждого аналита в пробе анализируемой воды $C_{ПХБ}$, нг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_{ПХБ} = \frac{Q_а}{V}, \quad (6)$$

где $Q_а$ — содержание аналита (см. 5.6.2.2), обнаруженного в пробе анализируемой воды, нг;

V — объем пробы анализируемой воды, дм^3.

5.6.2.4 Если известна промышленная смесь ПХБ, которой вызвано загрязнение воды, то определяют массовую долю всех аналитов в соответствии с требованиями приложения Г. Экспериментально установленные значения массовой доли индивидуальных аналитов для некоторых промышленных смесей ПХБ приведены в приложении Д.

Суммарную массовую концентрацию ПХБ в пробе анализируемой воды в пересчете на промышленную смесь X, нг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_n}{W}, \quad (7)$$

где C_n — суммарная массовая концентрация индивидуальных ПХБ в пробе анализируемой воды, нг/дм^3, рассчитанная по формуле

$$C_n = \sum_{i=1}^{7} C_{ПХБ_i}, \quad (8)$$

где $C_{ПХБ_i}$ — массовая концентрация каждого аналита в пробе анализируемой воды, рассчитанная по формуле (6), нг/дм^3;

W — массовая доля всех аналитов, установленная по приложению Г или Д.

Если неизвестна промышленная смесь ПХБ, которой вызвано загрязнение, то выбирают наиболее близкие по составу промышленные смеси — по масс-хроматограмме оценивают степень хлорирования загрязняющей смеси ПХБ (низкохлорированная, среднехлорированная или высокохлорированная) и, таким образом, сужают набор смесей ПХБ до двух-трех. Затем по соотношениям индивидуальных ПХБ выбирают одну наиболее близкую по составу промышленную смесь и рассчитывают суммарную массовую концентрацию ПХБ в пробе анализируемой воды по формуле (7), используя соответствующее значение W (см. приложение Г или Д). Если по соотношениям индивидуальных ПХБ невозможно выбрать одну промышленную смесь, в том числе из-за одновременного присутствия нескольких смесей, то суммарную массовую концентрацию ПХБ в пробе анализируемой воды рассчитывают по формуле (7), используя среднеарифметическое значение W между соответствующими промышленными смесями ПХБ.

Рассчитанное по формуле (6) или (7) значение принимают за результат определения содержания ПХБ в пробе анализируемой воды.

Примечание — При необходимости, для контроля правильности проводимых расчетов осуществляют оценку суммарного содержания ПХБ путем суммирования содержания всех зарегистрированных на масс-фрагментограммах пиков ПХБ (см. 5.6.2.1), удовлетворяющих условию таблицы Б.2 (приложение Б).

5.7 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 3.

Таблица 3 — Относительная расширенная неопределенность результатов измерений

Индивидуальные ПХБ	Диапазон измерений массовых концентраций индивидуальных ПХБ $C_{ПХБ}$, нг/дм^3	Относительная расширенная неопределенность, коэффициент охвата $k = 2$ $\pm \frac{U(C_{ПХБ})}{C_{ПХБ}}$, %
ПХБ 28, ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 118, ПХБ 138, ПХБ 153, ПХБ 180	От 2 до 100000 включ.	40

Для суммарного содержания ПХБ в диапазоне измерений от 2 нг/дм^3 до 3500 мкг/дм^3 значение расширенной неопределенности U рассчитывают по формуле

$$U = X\sqrt{\left[\frac{U_n}{C_n}\right]^2 + \sum_{j=1}^{m}\left[\frac{U(W)}{W}\right]^2}, \quad (9)$$

где X — суммарная массовая концентрация ПХБ, рассчитанная по формуле (7), нг/дм^3;

m — число промышленных смесей, использованных для расчета суммы ПХБ;

C_n — суммарная массовая концентрация индивидуальных ПХБ, рассчитанная по формуле (8), нг/дм^3;

U_n — значение расширенной неопределенности, рассчитанное по формуле

$$U_n = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\left[\frac{U(C_{ПХБ})}{C_{ПХБ}}\right]0{,}01C_{ПХБ}\right)^2}, \quad (10)$$

где $\frac{U(C_{ПХБ})}{C_{ПХБ}}$ — значение относительной расширенной неопределенности по таблице 3, %;

$C_{ПХБ}$ — массовая концентрация индивидуального ПХБ (аналита) в пробе анализируемой воды, рассчитанная по формуле (6), нг/дм^3;

W — массовая доля всех индивидуальных ПХБ в промышленной смеси, единица массовой доли;

$U(W)$ — значение расширенной неопределенности для массовой доли суммы индивидуальных ПХБ при $k = 2$ [например, см. таблицу Д.1 (приложение Д)], единица массовой доли.

5.8 Контроль показателей качества результатов измерений

Контроль показателей качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение контроля стабильности результатов измерений с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6) или [1].

5.9 Оформление результатов измерений

5.9.1 Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 с указанием применяемого метода по настоящему стандарту.

5.9.2 Результат измерений массовой концентрации каждого из аналитов $C_{ПХБ}$, нг/дм^3, в пробе анализируемой воды представляют в виде

$$C_{ПХБ} \pm U_{ПХБ}, \quad (11)$$

где $U_{ПХБ}$ — значение расширенной неопределенности при $k = 2$, рассчитанное по формуле

$$U_{ПХБ} = \left[\frac{U(C_{ПХБ})}{C_{ПХБ}}\right] 0{,}01 C_{ПХБ}, \quad (12)$$

где $\frac{U(C_{ПХБ})}{C_{ПХБ}}$ — значение относительной расширенной неопределенности (см. таблицу 3), %.

5.9.3 Результаты измерений суммарного содержания ПХБ, нг/дм^3, в пробе анализируемой воды в пересчете на промышленную смесь представляют в виде

$$X \pm U, \quad (13)$$

где U — значение расширенной неопределенности при $k = 2$, рассчитанное по формуле (9).

Примечание — При необходимости в протоколе указывают марку промышленной смеси или марки промышленных смесей, по которым был проведен расчет суммарной массовой концентрации ПХБ.

5.9.4 Численное значение окончательного результата измерений и значение неопределенности измерений выражают не более чем двумя значащими цифрами.

6 Метод газовой хроматографии с электронозахватным детектированием (метод Б)

6.1 Сущность метода

Сущность метода заключается в экстракции ПХБ из пробы анализируемой воды органическим растворителем, концентрировании и очистке экстракта от сопутствующих соединений, анализе экстракта методом газовой хроматографии с использованием детектора электронного захвата (далее — ДЭЗ), с последующим определением массовых концентраций индивидуальных ПХБ с использованием метода абсолютной градуировки (метод внешнего стандарта).

Примечания

1 Часть мешающих соединений удаляется в процессе экстракции и очистки пробы, однако некоторые мешающие соединения, дающие отклик на ДЭЗ, остаются в пробе до инструментального анализа и могут иметь одинаковое с определяемыми ПХБ время удерживания и перекрываться с ними.

2 Для определения ПХБ используют две капиллярные колонки разной полярности.

6.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы — по 5.2 со следующими уточнениями.

Хроматограф газовый с детектором электронного захвата (далее — хроматограф), оснащенный капиллярными колонками и компьютером с программным обеспечением для обработки хроматографических данных. Могут быть использованы системы ввода непосредственно в колонку (on column), через стеклянный вкладыш с делением или без деления потока (split/splitless), через стеклянный вкладыш с программируемым подъемом температуры (PTV). Термостат должен обеспечивать работу в режиме с программированием температуры.

Колонки капиллярные длиной от 25 до 60 м, внутренним диаметром не более 0,4 мм и неподвижной фазой, пригодной для разделения аналитов.

Образцы сравнения: растворы ОС ПХБ — по 5.2.

Примечание — Вместо ОС ПХБ 118 можно использовать ОС ПХБ 194 номинальной концентрации 100 нг/мм^3.

Экстрактор или магнитная мешалка со скоростью вращения не менее 17 с$^{-1}$ с покрытыми фторопластом перемешивающими элементами.

Мерная емкость вместимостью 1 см^3.

Микросепаратор любого типа, например приведенный в ГОСТ Р 52406.

Колонка для осушения экстракта, например, с внутренним диаметром — 10 мм, длиной — 250 мм, заполненная от 5 до 7 г сульфатом натрия (см. 6.3.2), образующего слой высотой 7—10 см.

Колонка для оксида алюминия, например, с внутренним диаметром — 10 мм, длиной — 250 мм.

Колонка для силикагеля, например, с внутренним диаметром 19 мм, длиной 400 мм.

Аппарат Кудерна—Дэниш.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709, очищенная, например, с помощью ионного обмена или на колонке с угольным сорбентом.

Экстрагент: гексан для хроматографии, х. ч.

Примечания — Допускается использовать другие экстрагенты, обеспечивающие эффективность извлечения ПХБ не менее 60 %. Определение эффективности извлечения — в соответствии с требованиями приложения Е.

Декан или додекан, х. ч., удовлетворяющий требованиям, изложенным в приложении А.

Хлопковая вата, промытая экстрагентом.

6.3 Порядок подготовки к проведению измерений

6.3.1 Подготовка посуды и растворителей — в соответствии с требованиями приложения А.

6.3.2 Подготовка безводного сульфата натрия

Сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при температуре (500 ± 20) °С в течение (4,0 ± 0,5) ч, после чего охлаждают приблизительно до температуры 200 °С, затем переносят в эксикатор, содержащий осушитель, и охлаждают до комнатной температуры.

Срок хранения подготовленного сульфата натрия в герметично закрытой стеклянной емкости при комнатной температуре — не более 3 мес.

6.3.3 Подготовка безводного оксида алюминия

Порцию (не более 500 г) оксида алюминия прокаливают в муфельной печи при температуре (500 ± 20) °С в течение (2,0 ± 0,5) ч, после чего охлаждают приблизительно до температуры 200 °С, затем переносят в эксикатор, содержащий осушитель, и охлаждают до комнатной температуры.

Срок хранения подготовленного оксида алюминия в герметично закрытой стеклянной емкости — не более 2 ч.

6.3.4 Подготовка деактивированного оксида алюминия

В стеклянной емкости взвешивают порцию безводного оксида алюминия (см. 6.3.3) и добавляют дистиллированной воды (см. 6.2) из расчета (7,0 ± 0,2) % масс. Емкость закрывают и перемешивают не менее 2 ч до однородного состояния.

Срок хранения подготовленного оксида алюминия в герметично закрытой стеклянной емкости — не более 7 сут.

В случае нарушения герметичности емкости, а также перед применением после хранения свыше 7 сут подготовку оксида алюминия повторяют по 6.3.3—6.3.4.

6.3.5 Подготовка оксида алюминия, импрегнированного нитратом серебра

В широкогорлую коническую колбу, защищенную от света, вносят (0,75 ± 0,01) см^3 дистиллированной воды (см. 6.2), (0,75 ± 0,01) г нитрата серебра, перемешивают его до растворения, затем добавляют (4,0 ± 0,2) см^3 ацетона и (10,0 ± 0,2) г деактивированного оксида алюминия (см. 6.3.4) и перемешивают, интенсивно встряхивая. Выдерживают содержимое колбы до испарения ацетона.

Срок хранения подготовленного оксида алюминия в темном месте — не более 4 ч.

6.3.6 Подготовка дезактивированного силикагеля

6.3.6.1 Подготовка безводного силикагеля

Порцию (не более 500 г) силикагеля прокаливают в муфельной печи при температуре (500 ± 20) °С в течение 14 ч, после чего охлаждают приблизительно до температуры 200 °С, затем переносят в эксикатор (без осушителя) и охлаждают до комнатной температуры.

Срок хранения подготовленного силикагеля в герметично закрытой стеклянной емкости — не более 7 сут.

6.3.6.2 Подготовка дезактивированного силикагеля

В стеклянной емкости взвешивают порцию безводного силикагеля (см. 6.3.6.1) и добавляют дистиллированной воды (см. 6.2) из расчета 3 % масс. Емкость закрывают и перемешивают не менее 2 ч до однородного состояния.

Срок хранения дезактивированного силикагеля в герметично закрытой стеклянной емкости — не более 24 ч.

6.3.7 Приготовление исходного раствора аналитов

Исходный раствор аналитов ПХБ 28, ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 138, ПХБ 153, ПХБ 180, ОС ПХБ 118 или ПХБ 194 (см. 6.2) готовят по процедуре, изложенной в 5.3.12.3.

Примечание — В качестве растворителя допускается использовать ацетон или гексан (см. 5.2).

6.3.8 Приготовление градуировочных растворов ПХБ

Готовят не менее пяти градуировочных растворов с различными концентрациями, охватывающими весь диапазон измерений, путем разбавления экстрагентом (см. 6.2) исходного раствора аналитов (см. 6.3.7).

6.3.9 Приготовление рабочих водных растворов ПХБ

6.3.9.1 Для приготовления рабочих водных растворов ПХБ готовят раствор ПХБ в водорастворимом органическом растворителе.

Для этого в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят около 90 $см^3$ растворителя (ацетона или метанола по 5.2), затем микрошприцем, погружая конец иглы в растворитель, добавляют аликвоту исходного раствора ПХБ (см. 6.3.7) и доводят до метки тем же растворителем. Колбу закрывают притертой стеклянной пробкой и осторожно перемешивают раствор.

Рассчитывают массовые концентрации каждого ПХБ в растворе.

Срок хранения приготовленного раствора ПХБ при температуре около 4 °С в темном месте — не более 3 мес.

Перед использованием раствор ПХБ выдерживают при комнатной температуре не менее 15 мин.

6.3.9.2 Приготовление рабочих водных растворов ПХБ

Готовят не менее пяти рабочих водных растворов ПХБ в диапазоне концентраций от 1 до 200 $нг/дм^3$. Для этого в дистиллированную воду вносят различные объемы раствора ПХБ по 6.3.9.1. При этом объем раствора ПХБ должен быть не более 1 $см^3$ на 1 $дм^3$ дистиллированной воды.

Рабочие водные растворы ПХБ готовят в день использования.

6.3.9.3 Приготовление холостой пробы

Холостую пробу готовят следующим способом: в емкость с дистиллированной водой добавляют максимальный объем растворителя (1 $см^3$), который используют при приготовлении рабочих водных растворов (см. 6.3.9.1).

6.3.10 Подготовка хроматографа

Хроматограф с установленной хроматографической колонкой готовят к работе в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации.

6.3.11 Градуировка хроматографа

Градуировку проводят с использованием средств программного обеспечения хроматографа одним из следующих способов:

Способ 1. Градуировка с использованием градуировочных растворов ПХБ (см. 6.3.8).

Способ 2. Градуировка с использованием рабочих водных растворов ПХБ (см. 6.3.9.2).

6.3.11.1 Градуировка прибора по способу 1

В зависимости от способа ввода в хроматограф вводят от 1 до 10 $мм^3$ градуировочных растворов по 6.3.8 в порядке возрастания концентрации ПХБ. Вводимый объем растворов при градуировке прибора и последующих измерениях должен быть одинаковым.

Для каждого аналита измеряют значение хроматографического сигнала (площадь или высоту пика) и с использованием средств программного обеспечения хроматографа устанавливают градуировочную характеристику в виде линейной зависимости площади (высоты) пика аналита от его концентрации в градуировочном растворе.

Примечание — При использовании системы ввода через стеклянный вкладыш в испаритель (split/splitless) или непосредственно в колонку (on-column) дозируют 1—2 $см^3$, большие объемы вводят с использованием инжектора с программированием температуры (PTV).

6.3.11.2 Градуировка прибора по способу 2

Для градуировки используют не менее пяти рабочих водных растворов ПХБ, приготовленных по 6.3.9.2.

Экстрагируют рабочие водные растворы и концентрируют экстракты в соответствии с требованиями 6.3.12.1—6.3.12.4 аналогично пробам анализируемой воды.

В хроматограф вводят экстракты рабочих растворов в порядке возрастания концентрации ПХБ в них. Для каждого аналита измеряют значения хроматографического сигнала (площадь или высоту пика) и с использованием средств программного обеспечения хроматографа устанавливают градуировочную

характеристику в виде линейной зависимости площади (высоты) пика аналита от его концентрации в рабочем растворе.

6.3.11.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Перед каждой серией измерений проб анализируемой воды выполняют измерения (в зависимости от выбранного способа градуировки) с использованием двух градуировочных растворов (см. 6.3.8) или двух водных рабочих растворов ПХБ (см. 6.3.9.2). При этом концентрации индивидуальных ПХБ в первом градуировочном (или рабочем водном) растворе должны составлять около 20 % от выбранного линейного рабочего диапазона, а во втором — около 80 % этого диапазона.

Измерения проводят в условиях, в которых была выполнена градуировка прибора. Пример условий хроматографического анализа приведен в В.2 (приложение В).

Полученные значения не должны отличаться более чем на 20 % от содержания (или массовой концентрации) ПХБ в градуировочном растворе. Если условие не выполняется, то выясняют причины, устраняют их и проводят градуировку прибора заново.

6.3.12 Подготовка проб анализируемой воды к измерению

Проводят экстракцию одним из следующих способов:

6.3.12.1 Экстракция в емкости, содержащей пробу анализируемой воды, и разделение в делительной воронке

В емкость с пробой воды вносят 20—30 $см^3$ экстрагента (см. 6.2), закрывают пробкой и встряхивают не менее 10 мин, затем переливают в делительную воронку и выдерживают до разделения фаз. Водный (нижний) слой сливают обратно в емкость. Экстракцию повторяют дважды.

Примечание — Допускается проводить экстракцию непосредственно в делительной воронке.

6.3.12.2 Экстракция в емкости, содержащей пробу анализируемой воды, с использованием экстрактора или магнитной мешалки и разделение в микросепараторе.

В емкость с пробой анализируемой воды вносят 20—30 $см^3$ экстрагента (см. 6.2) и, прикрыв емкость с пробой, перемешивают одним из способов:

- с помощью магнитной мешалки со скоростью не менее 17 $с^{-1}$ не менее 10 мин;
- с помощью высокоскоростного экстрактора при охлаждении до (4 ± 2) °С в течение 2 мин.

После перемешивания содержимое емкости выдерживают до разделения фаз, затем вливают дистиллированную воду в воронку микросепаратора до тех пор, пока поверхность органической фазы не поднимется до уровня, достаточного для отбора экстракта.

6.3.12.3 После экстракции и разделения (см. 6.3.12.1 или 6.3.12.2) проводят осушение экстракта одним из следующих способов:

- экстракт пропускают через колонку с безводным сульфатом натрия (см. 6.3.2), предварительно промытым растворителем, элюат собирают в емкость для упаривания.

Примечание — Для достижения лучшей эффективности извлечения рекомендуется после экстракции промывать колонку с безводным сульфатом натрия порцией растворителя объемом 10—20 $см^3$. Растворитель после промывания колонки также собирают в емкость для упаривания;

- в емкость с экстрактом добавляют безводный сульфат натрия и встряхивают в течение 1 мин, после чего оставляют на 5 мин, а затем осторожно сливают экстракт в емкость для упаривания. Находящийся в емкости сульфат натрия промывают 10—20 $см^3$ растворителя, собирая смывы в ту же емкость для упаривания;
- экстракт выдерживают в течение 2 ч при температуре минус (18 ± 2) °С, после чего экстракт осторожно сливают со льда в емкость для упаривания. Лед промывают 10 $см^3$ растворителя, собирая смывы в ту же емкость для упаривания.

6.3.12.4 Концентрирование экстракта пробы анализируемой воды с применением ротационного испарителя или аппарата Кудерна—Дэниш

Осушенный экстракт помещают в остродонную колбу и упаривают на ротационном испарителе не менее чем до 0,6 $см^3$ при остаточном давлении более 340 мбар и температуре водяной бани, не превышающей 50 °С. Затем экстракт количественно переносят в мерную емкость вместимостью 1 $см^3$. Стенки емкости для упаривания тщательно ополаскивают небольшим количеством растворителя, собирая смывы в ту же мерную емкость, и доводят объем до метки растворителем.

Если необходима очистка экстракта пробы анализируемой воды от мешающих соединений, то ее проводят в соответствии с требованиями приложения Ж.

6.3.12.5 Подготовку холостой пробы (см. 6.3.9.3) к измерениям проводят по 6.3.12.1—6.3.12.4 аналогично пробе анализируемой воды.

6.4 Порядок проведения измерений

6.4.1 Газохроматографический анализ проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора в условиях, при которых была выполнена градуировка прибора.

В устройство для ввода пробы микрошприцем вводят концентрированный экстракт пробы анализируемой воды (см. 6.3.12.4) (обычно 1—2 мм^3, но тот же объем, что и при градуировке) и по полученной хроматограмме измеряют значения хроматографического сигнала (площадь или высоту пика) и регистрируют время удерживания аналитов.

Если на полученной хроматограмме имеет место перекрывание пиков аналитов с пиками мешающих соединений, то экстракт пробы анализируемой воды подвергают очистке в соответствии с требованиями приложения Ж, после чего измерения повторяют.

6.4.2 Анализ холостой пробы проводят по 6.4.1 аналогично экстракту пробы анализируемой воды.

Если полученные значения концентраций ПХБ в холостой пробе более чем на 10 % превышают значения концентраций определяемых ПХБ в нижней точке диапазона измерений, то анализ приостанавливают, выясняют причины и устраняют их.

6.4.3 Если результаты измерений по 6.4.1 не входят в линейный рабочий диапазон градуировочной характеристики по 6.3.11.1 или 6.3.11.2, то проводят разбавление экстракта пробы анализируемой воды так, чтобы результаты измерений разбавленной пробы входили в указанный диапазон. Разбавление учитывают при обработке результатов по 6.5.

6.5 Обработка результатов измерений

6.5.1 Идентификация ПХБ

Если на полученной хроматограмме (см. 6.4.1):

- нет пиков ПХБ, то считают, что данные соединения не обнаружены;
- присутствует пик в установленное время удерживания аналита, то присутствие данного соединения возможно, но его идентификация требует подтверждения. Для этого проводят хроматографический анализ пробы с использованием капиллярной колонки другой полярности. Если на хроматограммах с двух капиллярных колонок разной полярности присутствуют пики в ожидаемое время удерживания ПХБ, то считают, что соединение идентифицировано.

При необходимости для подтверждения результатов идентификации ПХБ может быть использован метод А.

Примечание — Как правило, надежность идентификации ПХБ повышается с увеличением разницы в полярности применяемых колонок.

6.5.2 Расчет содержания ПХБ в пробе анализируемой воды при использовании градуировки по способу 1

6.5.2.1 По измеренному значению площади (высоты) пика аналита (см. 6.4.1), используя градуировочную зависимость (см. 6.3.11.1), определяют массовую концентрацию аналита (C, нг/дм^3), обнаруженного в пробе анализируемой воды.

Рассчитывают эффективность извлечения аналита из пробы анализируемой воды в соответствии с требованиями приложения Е.

Рассчитывают массовую концентрацию аналита $C_{ПХБ}$, нг/дм^3, с учетом эффективности извлечения по формуле

$$C_{ПХБ} = \frac{C \cdot 100}{A_i}, \qquad (14)$$

где C — массовая концентрация аналита, обнаруженного в пробе анализируемой воды, нг/дм^3;

A_i — эффективность извлечения, установленная как указано в приложении Е.

6.5.2.2 Если пробу разбавляли (см. 6.4.3), то содержание каждого аналита в пробе анализируемой воды рассчитывают по 5.6.2.2.

6.5.3 Расчет содержания ПХБ в пробе анализируемой воды при использовании градуировки по способу 2

6.5.3.1 По измеренному значению площади (высоты) пика аналита (см. 6.4.1) на хроматограмме экстракта пробы анализируемой воды, используя градуировочную зависимость (см. 6.3.11.2), определяют массовую концентрацию аналита.

6.5.3.2 Если пробу разбавляли (см. 6.4.3), то содержание каждого аналита в пробе анализируемой воды рассчитывают по 5.6.2.2.

Примечание — При использовании двух хроматографических колонок различной полярности за конечный результат измерений принимают среднеарифметическое значение результатов двух измерений, при условии, что расхождение между результатами составляет менее 10 % относительно меньшего результата. Если расхождение превышает 10 %, то в качестве результата выбирают меньшее значение, при условии, что меньшее значение не является следствием течи в газохроматографической системе, так как большее значение может быть результатом наложения пиков.

6.6 Метрологические характеристики

6.6.1 Метод обеспечивает получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 4.

Таблица 4 — Показатели точности результатов измерений

Обозначение индивидуальных ПХБ	Диапазон измерений массовых концентраций индивидуальных ПХБ $C_{ПХБ}$, нг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P = 0,95 и n = 1) ± δ, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученных в разных лабораториях) R, %
ПХБ 28, ПХБ 52, ПХБ 101, ПХБ 118, ПХБ 138, ПХБ 153, ПХБ 180, ПХБ 194	От 10 до 100 включ.	60	84
	Св. 100 » 1000 »	50	70
	» 1000 » 50000 »	35	49

6.6.2 Результаты проведенных в соответствии с требованиями [3] межлабораторных испытаний приведены в приложении И.

6.7 Контроль показателей качества результатов измерений — аналогично 5.8.

6.8 Оформление результатов измерений

6.8.1 Результаты измерений регистрируют в протоколе по 5.9.1.

6.8.2 Результат измерений массовой концентрации каждого из аналитов $C_{ПХБ}$ в пробе анализируемой воды представляют в виде

$$C_{ПХБ} \pm \Delta, \text{ нг/дм}^3, \quad (15)$$

где Δ — границы абсолютной погрешности при вероятности P = 0,95, рассчитанные по формуле

$$\Delta = C_{ПХБ} \cdot 0{,}01\delta, \text{ нг/дм}^3, \quad (16)$$

где δ — границы относительной погрешности при вероятности P = 0,95, указанные в таблице 4.

Приложение А
(обязательное)

Подготовка емкостей для хранения проб, лабораторной посуды, реактивов и материалов

А.1 Подготовка емкостей для хранения проб и лабораторной посуды

Емкости для хранения проб моют с использованием любого моющего средства, перед отбором емкости ополаскивают приблизительно 10—15 $дм^3$ ацетона по 5.2 и высушивают.

Новую лабораторную посуду перед использованием моют с помощью любого моющего средства и прокаливают при температуре (450 ± 20) °С не менее 4 ч.

После использования лабораторную посуду подготавливают в следующей последовательности:

- ополаскивают два-три раза гексаном или ацетоном (после удаления экстракта ополаскивают три-четыре раза);
- моют с использованием любого моющего средства;
- ополаскивают дистиллированной водой;
- сушат в сушильном шкафу при температуре (130 ± 10) °С.

Непосредственно перед использованием подготовленную лабораторную посуду дважды ополаскивают гексаном.

Контроль чистоты посуды (включая емкости для хранения проб) — по А.3.

А.2 Подготовка реактивов и материалов

А.2.1 Все реактивы должны быть достаточной чистоты*, чтобы не давать значимых увеличений пиков при перекрывании с пиками определяемых ПХБ на хроматограммах.

Контроль качества растворителей — по А.3. Растворители, не удовлетворяющие требованиям А.3, могут быть очищены с использованием соответствующих методов (перегонки, вымораживания).

А.2.2 Растворители и сорбенты готовят к использованию только в стеклянных емкостях и хранят только в емкостях из темного стекла с закручивающимися крышками и прокладками из инертного материала.

А.3 Контроль чистоты реактивов, материалов и лабораторной посуды

А.3.1 Для подтверждения достаточной чистоты реактивов, материалов и посуды (см. А.2) выполняют холостой опыт (см. 3.3):

- перед серией измерений и через каждые 20—30 анализов проб;
- при поступлении новой партии реактивов и материалов.

А.3.2 В соответствии с 5.4 готовят растворы и анализируют их в соответствии с 5.5.1.

На полученной масс-хроматограмме содержание присутствующих загрязнений (пиков), совпадающих по времени удерживания с пиками индивидуальных ПХБ, не должно превышать 30 % нижней границы диапазона измерений аналитов. При превышении указанного значения устанавливают источник загрязнений, проводят очистку применяемых реактивов и/или материалов, и/или посуды или заменяют их.

---

* Рекомендуется применять растворители квалификации «Pesticide grade». Квалификация «Pesticide grade» — квалификация растворителей для анализа остаточных количеств пестицидов, установленная Американским химическим обществом.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Характеристики молекулярных ионов для регистрации и идентификации ПХБ

Б.1 Характеристика молекулярных ионов индивидуальных ПХБ приведена в таблице Б.1.

Таблица Б.1

Число атомов хлора в молекуле ПХБ	Обозначение ПХБ	Значение *m/z* молекулярных ионов	Обозначение типа *m/z*	Формула молекулярного иона *m/z*
3	ПХБ 28, ПХБ 29	256,0	M	$^{12}C_{12}H_7{}^{35}Cl_3$
		258,0	M+2	$^{12}C_{12}H_7{}^{35}Cl_2{}^{37}Cl$
4	ПХБ 52	289,9	M	$^{12}C_{12}H_7{}^{35}Cl_4$
		291,9	M+2	$^{12}C_{12}H_6{}^{35}Cl_3{}^{37}Cl$
		293,9	M+4	$^{12}C_{12}H_6{}^{35}Cl_2{}^{37}Cl_2$
5	ПХБ 101, ПХБ 112, ПХБ 118	323,9	M	$^{12}C_{12}H_5{}^{35}Cl_5$
		325,9	M+2	$^{12}C_{12}H_5{}^{35}Cl_4{}^{37}Cl$
		327,9	M+4	$^{12}C_{12}H_5{}^{35}Cl_3{}^{37}Cl_2$
6	ПХБ 153, ПХБ 138	357,8	M	$^{12}C_{12}H_4{}^{35}Cl_6$
		359,8	M+2	$^{12}C_{12}H_4{}^{35}Cl_5{}^{37}Cl$
		361,8	M+4	$^{12}C_{12}H_4{}^{35}Cl_4{}^{37}Cl_2$
7	ПХБ 180	393,8	M+2	$^{12}C_{12}H_3{}^{35}Cl_6{}^{37}Cl$
		395,8	M+4	$^{12}C_{12}H_3{}^{35}Cl_5{}^{37}Cl_2$
		397,8	M+6	$^{12}C_{12}H_3{}^{35}Cl_4{}^{37}Cl_3$
9	ПХБ 207	461,7	M+2	$^{12}C_{12}H_1{}^{35}Cl_8{}^{37}Cl$
		463,7	M+4	$^{12}C_{12}H_1{}^{35}Cl_7{}^{37}Cl_2$
		465,7	M+6	$^{12}C_{12}H_1{}^{35}Cl_6{}^{37}Cl_3$

Примечание — В таблице приняты следующие обозначения:
- *m/z* — отношение массы иона к его заряду;
- M — масса молекулярного иона.

Б.2 Значения теоретического соотношения интенсивностей молекулярных ионов ПХБ и допустимый диапазон соотношений приведены в таблице Б.2.

Таблица Б.2

Число атомов хлора в молекуле ПХБ	Вид соотношения типов *m/z* молекулярных ионов	Значение теоретического соотношения интенсивностей молекулярных ионов	Допустимый диапазон соотношений интенсивностей молекулярных ионов
3	M/M + 2	1,04	0,88—1,20
4	M/M + 2	0,77	0,65—0,89
	M+2/M + 4	2,06	1,75—2,37
5	M/M + 2	0,62	0,53—0,71
	M+2/M + 4	1,55	1,32—1,78
6	M/M + 2	0,52	0,44—0,60
	M + 2/M + 4	1,24	1,05—1,43
7	M + 2/M + 4	1,05	0,89—1,21
	M+4/M+6	1,86	1,58—2,14
9	M+2/M+4	0,77	0,65—0,89
	M+4/M+6	1,42	1,20—1,63

Б.3 Соответствие индивидуального ПХБ внутреннему стандарту приведено в таблице Б.3.

Таблица Б.3

Соответствие	
индивидуальный ПХБ	соответствующий внутренний стандарт
ПХБ 28	ПХБ 29
ПХБ 52	ПХБ 29
ПХБ 101	ПХБ 112
ПХБ118	ПХБ 112
ПХБ 138	ПХБ 112
ПХБ 153	ПХБ 112
ПХБ 180	ПХБ 112
ПХБ 29	ПХБ 207
ПХБ 112	ПХБ 207

Приложение В
(рекомендуемое)

Примеры условий хроматографического анализа

В.1 Пример условий хроматографического анализа по методу А

Основные параметры хроматографического анализа ПХБ для метода А:

- хроматографическая капиллярная колонка (размером 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) с неподвижной фазой Rtx-5MS;
- температура инжектора — 280 °С;
- газ-носитель (гелий) с постоянным потоком 1,2 см^3/мин;
- режим ввода пробы без деления потока (splitless) — 1 мин;
- температурная программа: 70 °С, 10 °С/мин — до 150 °С, 2 °С/мин — до 280 °С (изотерма 15 мин);
- объем вводимой пробы — приблизительно 1 мм^3.

В.2 Пример условий хроматографического анализа по методу Б

Основные параметры хроматографического анализа ПХБ для метода Б:

- хроматографическая капиллярная колонка (размером 30 м ×0,25 мм ×0,25 мкм) с неподвижной фазой DB-1 или DB-5;
- хроматографическая капиллярная колонка (размером 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) с неподвижной фазой DB-1701;
- температура инжектора — 280 °С;
- газ-носитель (гелий или азот) с линейной скоростью около 25 см/с;
- вспомогательный газ [аргон/метан в соотношении 95/5 об. (*v*/*v*) или азот] с постоянным потоком 40 см^3/мин;
- режим ввода пробы с делением потока (split) 10:1;
- температурная программа: 80 °С (изотерма 8 мин), 6 °С/мин — до 250 °С (изотерма 20 мин);
- объем вводимой пробы — 1 мм^3.

Приложение Г
(обязательное)

Определение массовой доли индивидуальных ПХБ в промышленной смеси ПХБ

Г.1 Готовят раствор каждой из промышленных смесей ПХБ следующим способом: в емкость вместимостью около 2000 мм^3 вносят 400 мм^3 изооктана, 50 мм^3 раствора суррогатных внутренних стандартов ПХБ 29 и ПХБ 112 (см. 5.3.12.1), 50 мм^3 конкретного раствора ОС промышленной смеси (см. 5.2) с номинальной концентрацией 100 нг/мм^3.

Для анализа готовят не менее двух растворов каждой промышленной смеси ПХБ.

Срок хранения приготовленных растворов промышленных смесей ПХБ при температуре не выше минус 10 °С — не более 6 мес.

Г.2 Проводят анализ растворов промышленной смеси ПХБ (см. Г.1) в соответствии с требованиями 5.5.1, при этом каждый раствор промышленной смеси ПХБ анализируют не менее двух раз. Регистрируют масс-хроматограммы растворов промышленной смеси ПХБ.

Массовую долю индивидуального ПХБ W_a, единица массовой доли, в каждом растворе промышленной смеси ПХБ рассчитывают по формуле

$$W_a = \frac{Q_a}{Q_{ПС}}, \qquad (Г.1)$$

где Q_a — содержание индивидуального ПХБ в растворе промышленной смеси ПХБ, рассчитанное по 5.6.2 с использованием градуировочной характеристики (см. 5.3.14), нг;

$Q_{ПС}$ — содержание промышленной смеси ПХБ в растворе, приготовленном в соответствии с Г.1, нг.

Г.3 Для каждого раствора промышленной смеси ПХБ рассчитывают среднее значение массовой доли каждого аналита $W_{a(ср)}$, единица массовой доли, по формуле

$$W_{a(ср)} = \frac{\sum_{i=1}^{N} W_a}{N}, \qquad (Г.2)$$

где N — число измерений (как правило, не менее двух).

Г.4 Суммарную массовую долю индивидуальных ПХБ в каждом растворе промышленной смеси ПХБ $W_{ПС}$, единица массовой доли, рассчитывают по формуле

$$W_{ПС} = \sum_{i=1}^{n} W_{a(ср)}, \qquad (Г.3)$$

где n — число индивидуальных ПХБ ($n = 1 \div 7$).

Г.5 Допускаемое расхождение d, %, между рассчитанными по формуле (Г.3) значениями $W_{ПС}$, полученными для разных растворов промышленной смеси ПХБ, рассчитывают по формуле

$$d = \frac{(W_{ПС\,max} - W_{ПС\,min})}{W_{ПСср}} \cdot 100, \qquad (Г.4)$$

где $W_{ПСmax}$ — максимальное значение суммарной массовой доли индивидуальных ПХБ, единица массовой доли;

$W_{ПСmin}$ — минимальное значение суммарной массовой доли индивидуальных ПХБ, единица массовой доли;

$W_{ПСср}$ — среднее значение суммарной массовой доли индивидуальных ПХБ, рассчитанное по формуле

$$W_{ПСср} = \frac{\sum_{i=1}^{l} W_{ПСi}}{l}, \qquad (Г.5)$$

где l — число растворов промышленной смеси ПХБ, взятых для анализа.

Если значение d не превышает 10 %, то массовую долю аналитов W в промышленной смеси ПХБ принимают равной $W_{ПСср}$.

Если значение d превышает 10 %, то измерения считают неудовлетворительными и растворы промышленной смеси ПХБ готовят заново.

Г.6 Значение расширенной неопределенности измерения массовой доли индивидуальных ПХБ в промышленных смесях ПХБ при $k = 2$ $\left[\frac{U(W)}{W}\right]$ составляет ± 22 %.

Приложение Д
(справочное)

Экспериментально установленные значения массовой доли индивидуальных ПХБ в некоторых промышленных смесях ПХБ

Д.1 Экспериментально установленные значения массовой доли индивидуальных ПХБ, их суммы и значения расширенной неопределенности $U(W)$ при $k = 2$ для некоторых промышленных смесей ПХБ приведены в таблице Д.1.

Таблица Д.1 — Значения массовой доли индивидуальных ПХБ

В единицах массовой доли

Марка промышленной смеси ПХБ	Массовая доля индивидуальных ПХБ в ОС промышленной смеси ПХБ							Массовая доля суммы семи ПХБ $W \pm U(W)$ при $k = 2$
	ПХБ 28	ПХБ 52	ПХБ 101	ПХБ 118	ПХБ 153	ПХБ 138	ПХБ 180	
Aroclor 1016	0,158	0,039	0,0002	—	—	—	—	0,197 ± 0,043
Aroclor 1221	0,0058	0,0010	0,0008	0,0005	0,0005	0,0004	—	0,009 ± 0,002
Aroclor 1232	0,059	0,013	0,0023	0,0015	0,0006	0,0005	0,0003	0,077 ± 0,017
Aroclor 1242	0,123	0,033	0,009	0,008	0,0028	0,0028	0,00017	0,179 ± 0,039
Aroclor 1248	0,074	0,058	0,018	0,015	0,0026	0,0023	0,00042	0,170 ± 0,037
Aroclor 1254	0,0026	0,046	0,074	0,070	0,064	0,068	0,006	0,330 ± 0,073
Aroclor 1260	0,0017	0,0012	0,022	0,0022	0,12	0,076	0,10	0,323 ± 0,071
Примечание — Знак «—» означает отсутствие индивидуального ПХБ в промышленной смеси ПХБ.								

Приложение Е
(обязательное)

Определение эффективности извлечения ПХБ из пробы анализируемой воды

Е.1 Определение эффективности извлечения ПХБ с использованием градуировок хроматографа

Эффективность извлечения ПХБ из пробы анализируемой воды определяют следующим образом:

а) проводят градуировку прибора по способу 1 (см. 6.3.11.1 настоящего стандарта).

Примечание — Полученная градуировочная характеристика дает информацию о линейности рабочего диапазона детектора и времени удерживания аналитов;

б) проводят градуировку прибора по способу 2 (см. 6.3.11.2 настоящего стандарта) с использованием пробы воды (желательно той же, которая будет анализироваться), в которую вносят добавку ОС ПХБ (см. 6.2). Пробу экстрагируют (см. 6.3.12) и, если необходимо, очищают одним из способов, приведенных в приложении Ж;

в) рассчитывают эффективность извлечения конкретного ПХБ A_i, %, по отношению тангенса угла наклона градуировочной характеристики, полученной по способу 1, к тангенсу угла наклона градуировочной характеристики, полученной по способу 2.

Установленную эффективность извлечения считают действительной, если градуировки по способам 1 и 2 выполнены для одного и того же диапазона концентраций аналитов и при условии, что градуировочные характеристики выходят из начала координат.

Примечание — Недостаточная эффективность извлечения (менее 60 %) указывает на проблемы в экстракции или приготовлении градуировочных (стандартных) растворов.

Е.2 Определение эффективности извлечения ПХБ с использованием метода добавок

Эффективность извлечения ПХБ из пробы анализируемой воды определяют следующим образом:

а) проводят градуировку прибора по способу 1 (см. 6.3.11.1 настоящего стандарта);

б) хроматографируют пробу анализируемой воды и по установленной по перечислению а) градуировочной характеристике определяют значение массовой концентрации аналитов в пробе анализируемой воды без добавки;

в) хроматографируют пробу с установленной по перечислению б) концентрацией аналитов с добавками каждого из определяемых аналитов на уровнях, соответствующих минимальному, максимальному и среднему содержанию ПХБ в пробах анализируемой воды, и по градуировочной характеристике, установленной по перечислению а), определяют соответствующие значения массовых концентраций аналитов в пробе анализируемой воды с заданными добавками.

Примечание — В качестве добавки используют ОС ПХБ по 6.2;

г) рассчитывают эффективность извлечения конкретного ПХБ A_i, %, по формуле

$$A_i = \frac{C - C_{пр}}{C_{доб}} \cdot 100, \qquad (Е.1)$$

где C — установленное с использованием градуировки по способу 1 значение массовой концентрации аналита в пробе анализируемой воды с добавкой, нг/дм^3;

$C_{пр}$ — установленное с использованием градуировки по способу 1 значение массовой концентрации аналита в пробе анализируемой воды без добавки, нг/дм^3;

$C_{доб}$ — заданное значение массовой концентрации аналита в добавке, нг/дм^3.

Примечание — Если лаборатория анализирует однотипные воды, то эффективность извлечения ПХБ допускается устанавливать как среднеарифметическое значение из значений эффективности извлечения ПХБ, установленных на основании анализа 5—10 проб анализируемой воды с добавками каждого из определяемых аналитов, при этом стандартное среднеквадратическое отклонение (СКО) не должно превышать 20 %.

Приложение Ж
(обязательное)

Способы очистки экстракта пробы анализируемой воды

Ж.1 Процедура экстракции в соответствии с требованиями 6.3.12 позволяет экстрагировать и мешающие соединения, которые проявляются на хроматограмме неизвестными пиками, перекрывающими пики определяемых ПХБ.

Примечание — Использование двух разнополярных колонок при хроматографическом анализе может помочь разделить пики некоторых веществ. Однако данный метод не является абсолютно надежным.

Ж.2 Для удаления мешающих соединений из экстракта пробы анализируемой воды используют одну или обе из следующих процедур:

а) очистка экстракта пробы на оксиде алюминия (для удаления полярных соединений);

б) очистка экстракта пробы на силикагеле (для удаления большинства пестицидов).

Примечание — Каждую партию сорбентов контролируют в соответствии с требованиями А.3 (приложение А).

Ж.3 Очистка экстракта пробы воды на оксиде алюминия

Ж.3.1 Подготовка колонки

Колонку готовят непосредственно перед использованием следующим способом: в колонку помещают стекловату, временно закрывают с нижнего конца пробкой из инертного материала, последовательно добавляют (15 ± 1) см^3 экстрагента (см. 6.2), $(1 \pm 0{,}2)$ г оксида алюминия с нитратом серебра (см. 6.3.5) и выдерживают до оседания, затем добавляют $(2{,}0 \pm 0{,}2)$ г оксида алюминия (см. 6.3.4), выдерживают до оседания, после чего добавляют сульфат натрия (см. 6.3.2) до получения слоя толщиной 5 мм вверху колонки.

Ж.3.2 Очистка экстракта пробы воды

Сливают излишек экстрагента из подготовленной по Ж.3.1 колонки до уровня верхнего слоя сорбента в колонке, затем добавляют концентрированный экстракт пробы (см. 6.3.12.4). Колбу, в которой был экстракт пробы, обмывают $(2 \pm 0{,}5)$ см^3 экстрагента и смывы также переносят в колонку. Колонку элюируют (30 ± 1) см^3 экстрагента. Элюат собирают и концентрируют в соответствии с требованиями 6.3.12.4, после чего проводят измерения в соответствии с требованиями 6.4.

Примечания

1 При работе с колонкой уровень растворителя не должен опускаться ниже поверхности оксида алюминия.

2 В случае если сорбент в колонке достигает полного окрашивания, то используют колонку бóльших размеров, при этом соответственно увеличивают объем экстрагента для элюирования.

Ж.4 Очистка на силикагеле

Ж.4.1 Подготовка колонки

В колонку помещают стекловату (см. 6.2) и временно закрывают с нижнего конца пробкой из инертного материала, после чего заполняют экстрагентом (см. 6.2).

В стакане небольшого объема смешивают 1 г силикагеля (см. 6.3.6.2) с экстрагентом (см. 6.2), полученную суспензию пипеткой переносят в колонку и дают силикагелю осесть при постоянном легком встряхивании колонки для получения плотного слоя (в противном случае последующий слой сульфата натрия будет перемещаться в слой силикагеля).

Пробку удаляют и, не прерываясь, выполняют следующие действия: на слой силикагеля помещают 0,2 г сульфата натрия (см. 6.3.2), к колонке присоединяют емкость с экстрагентом и промывают содержимое колонки 5 см^3 экстрагента, как только уровень экстрагента достигнет слоя сульфата натрия в колонке, емкость с экстрагентом отсоединяют от колонки и незамедлительно проводят очистку экстракта пробы анализируемой воды в соответствии с требованиями Ж.4.2.

Примечание — Допускается использовать колонки, заполненные сухим способом, и/или подходящие коммерчески доступные колонки.

Ж.4.2 Очистка экстракта пробы воды

Как только уровень экстрагента достигнет слоя сульфата натрия, в колонку шприцем вместимостью 100 мм^3 вносят 100 мм^3 экстракта пробы воды (см. 6.3.12.4).

Примечание — Рекомендуется, чтобы на очистку было взято как минимум 1/10 экстракта пробы анализируемой воды, это означает, что до очистки экстракт пробы должен быть сконцентрирован до 1 $см^3$ или менее в соответствии с 6.3.12.4.

Емкость с экстрагентом вновь присоединяют к колонке и добавляют 10 $см^3$ экстрагента, при этом для ускорения процесса присоединяют устройство подачи инертного газа под давлением около 25 мбар. Скорость прокапывания элюата на выходе из колонки 1—2 капли в секунду. Элюат собирают в аппарат Кудерна—Дэниш и концентрируют в соответствии с 6.3.12.4, после чего проводят газохроматографический анализ в соответствии с 6.4.

Приложение И
(справочное)

Результаты проведенных межлабораторных испытаний по методу Б

И.1 Межлабораторные испытания, проведенные по методу Б в 1986 году, дали результаты, представленные в таблице И.1.

Таблица И.1 — Результаты межлабораторных испытаний

Обозначение индивидуального ПХБ	Число лабораторий	Число представленных результатов n	Число выбросов, %	Номинальная концентрация ρ, нг/$дм^3$	Среднее значение (без учета выбросов) $\bar{x}$, нг/$дм^3$	Стандартное отклонение в условиях повторяемости s_r, нг/$дм^3$	Коэффициент вариации в условиях повторяемости VC_r, %	Стандартное отклонение в условиях воспроизводимости s_R, нг/$дм^3$	Коэффициент вариации в условиях воспроизводимости VC_R, %	Эффективность извлечения A, %
Питьевая вода										
ПХБ 180	21	75	5,3	52,1	18,2	4,3	23,6	11,0	60,4	35,0
ПХБ 28	5	15	20,0	1,4	1,4	0,6	43,3	0,7	48,7	101,7
Поверхностная вода										
ПХБ 180	15	61	0	217,3	165,2	32,0	20,0	55,6	33,7	76,0
ПХБ 28	13	55	7,3	45,4	41,8	7,3	17,5	14,0	33,5	92,0
ПХБ 52	13	53	0	74,4	86,9	18,3	21,1	32,7	37,6	116,8
ПХБ 101	14	49	0	15,2	19,0	6,6	34,9	10,9	57,5	124,9
ПХБ 138	11	33	9,1	4,3	7,4	1,1	15,0	3,7	49,5	172,1
ПХБ 153	13	52	5,8	136,9	103,6	16,7	16,1	30,0	38,9	75,7
ПХБ 194	11	45	0	72,3	56,0	9,1	16,3	21,5	38,3	77,5

Примечания
1 В таблице И.1 использованы результаты, приведенные в [3].
2 Эффективность извлечения установлена относительно номинальной концентрации.

Библиография

[1] РМГ 76—2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

[2] Руководство ЕВРОХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях». 2-е издание, 2000, пер. с англ. — СПб, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002 г.

[3] ИСО 6468:1996 Качество воды. Определение отдельных органических хлорсодержащих инсектицидов, полихлорированных бифенилов и хлорбензолов. Газохроматографический метод после жидкость-жидкостной экстракции

(ISO 6468:1996) (Water quality — Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes — Gas chromatographic method after liquid — liquid extraction)

УДК 543.63:544:632:006.354 ОКС 13.060.45 Н09 ОКП 01 3100 01 3300

Ключевые слова: питьевая вода, природная вода, сточная вода, полихлорированные бифенилы, промышленные смеси, хромато-масс-спектрометрия, газовая хроматография, анализ

Редактор *М.В. Глушкова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 02.10.2012. Подписано в печать 15.01.2013. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,72. Уч.-изд. л. 3,40. Тираж 170 экз. Зак. 34.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

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

Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru