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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ **РД**
52.18.832 –
2015

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ
ПОЛИЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В
ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД
Методика измерений методом хромато-масс-спектрометрии
с изотопным разбавлением**

**КОНТРОЛЬНЫЙ
ЭКЗЕМПЛЯР**

Обнинск
ФГБУ «НПО «ТАЙФУН»
2015

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Г.М. Хомушку, Д.П. Самсонов, А.В. Кочетков, О.Н. Шадаева, А.Г. Пантюхина, В.Ф. Георгиевский, В.А. Красковская

3 СОГЛАСОВАН с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета
23.12.2015

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета
24.12.2015

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун», свидетельство об аттестации методики измерений №18.13.832/01.00305–2011/2015 от 22.12.2015

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 30.12.2015 за номером РД 52.18.832-2015

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Содержание

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки.....	2
3 Термины и определения.....	4
4 Требования к показателям точности измерений.....	5
5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам	7
6 Метод измерений.....	11
7 Требования безопасности, охраны окружающей среды.....	12
8 Требования к квалификации операторов.....	12
9 Требования к условиям измерений.....	13
10 Отбор проб.....	13
11 Подготовка к выполнению измерений.....	14
12 Порядок выполнения измерений.....	23
13 Обработка результатов измерений.....	30
14 Оформление результатов измерений.....	31
15 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости.....	32
16 Внутренний контроль качества результатов измерений.....	32
Приложение А (справочное) Структурные формулы приоритетных ПАУ.....	36
Приложение Б (справочное) Схема стеклянной хроматографической колонки для очистки экстракта.....	37
Приложение В (справочное) Фрагмент хроматограммы стандартного раствора ПАУ.....	38
Приложение Г (справочное) Устройство для проведения твердофазной экстракции.....	41
Приложение Д (рекомендуемое) Форма рабочего журнала регистрации результатов контроля погрешности с использованием образцов для контроля.....	42
Библиография.....	43

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

**Методика измерений методом хромато-масс-спектрометрии с
изотопным разбавлением**

Дата введения – 2015–12–30

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации 16-ти полиядерных ароматических углеводородов (далее – ПАУ) в пробах питьевых, природных и сточных вод (далее – пробы) методом хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением.

1.2 Диапазон измерения массовой концентрации ПАУ в пробах составляет:

- в питьевых водах: от 0,0015 до 2,0000 мкг/дм³;
- в природных и сточных водах от 0,0050 до 2,0000 мкг/дм³.

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

1.4 Определяемые соединения высокотоксичны. Бенз(а)пирен характеризуется высокой канцерогенной активностью и по степени опасности относится к 1-му классу. Структурные формулы ПАУ приведены в приложении А.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы нормативные ссылки на следующие нормативные документы:

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

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

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

ГОСТ 17.1.3.06–82 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране подземных вод

ГОСТ 17.1.3.07–82 Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков

ГОСТ 17.1.3.13–86 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения

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

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

ГОСТ 17.4.3.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

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

ГОСТ 31860–2012 Вода питьевая. Метод определения содержания бенз(а)пирена

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 31862–2012 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ Р 8.563–2009 Методики (методы) измерений

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

ГОСТ Р 51232–98 Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества

ГОСТ Р ИСО 5725–(1–6)–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений

РМГ 61–2010 Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 76–2004 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

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

СанПиН 2.1.4.1074–01 Питьевая вода централизованных систем питьевого водоснабжения.

Примечания

1 Ссылки на остальные нормативные и технические документы приведены в разделе 5.

2 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных нормативных документов:

- национальных стандартов - в информационной системе общего пользования - на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному 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 нормативный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) руководящим документом нормативным документом. Если ссылочный

нормативный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем руководящем документе применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 промежуточный градуировочный раствор: Раствор с известной аттестованной массовой концентрацией ПАУ, который используется для приготовления рабочих градуировочных растворов.

3.2 рабочий градуировочный раствор: Раствор с известной массовой концентрацией ПАУ, который готовится разбавлением промежуточного градуировочного раствора и используется для построения градуировочной характеристики.

3.3 проба вещества: Вода, отобранная для анализа.

3.4 холостая проба вещества (процедурный бланк): Проба вещества, проходящая все стадии анализа, что и реальная проба, но не содержащая определяемый компонент.

3.5

единичное определение: Однократное проведение всей последовательности операций, предусмотренной методикой анализа вещества или материала объекта аналитического контроля

[ГОСТ Р 52361-2005, статья 23]

3.6

параллельные определения: Серия единичных определений, выполненных в условиях повторяемости

[ГОСТ Р 52361-2005, статья 24]

3.7

результат измерений: Значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений
[ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, пункт 3.2]

4 Требования к показателям точности измерений

4.1 Метрологические требования при определении массовой концентрации ПАУ в пробах установлены в ГОСТ Р 8.563, ГОСТ 17.1.3.06, ГОСТ 17.1.3.07, ГОСТ 27384, ГОСТ Р 51232.

4.2 Наименование ПАУ, предельно допустимые концентрации (ПДК), класс опасности ПАУ в пробах воды приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Наименование, ПДК, класс опасности ПАУ

Наименование компонента ПАУ	ПДК в воде, мкг/дм ³	Класс опасности по ГОСТ 12.1.007
Нафталин	0,01*	4
Аценафтилен	н/у**	н/у**
Аценафтен	н/у**	3
Флуорен	н/у**	н/у**
Фенантрен	н/у**	2
Антрацен	н/у**	н/у**
Флуорантен	н/у**	н/у**
Пирен	н/у**	1
Бенз(а)антрацен	н/у**	н/у**
Хризен	н/у**	н/у**
Бенз(б)флуорантен	н/у**	н/у**
Бенз(к)флуорантен	н/у**	н/у**
Бенз(а)пирен	0,005* 0,010***	1
Дибенз(а, h)антрацен	н/у**	н/у**
Бенз(g, h, i)перилен	н/у**	н/у**
Индено(1, 2, 3-с, d)пирен	н/у**	н/у**

* – Питьевая вода (СанПин 2.1.4.1074)
 ** – н/у – значения не установлено
 *** – Культурно-бытовая вода (ГН 2.1.5.1315)

4.3 Показатели точности и ее составляющие установлены в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2 – ГОСТ Р ИСО 5725-6 и РМГ 61.

4.4 При соблюдении всех регламентированных методикой условий выполнения измерений, методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, значение которой не превышает значений показателей качества методики измерений и пределов повторяемости и воспроизводимости, приведенных в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 – Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – показатель и предел повторяемости, показатель и предел воспроизводимости, показатель точности

Наименование компонента ПАУ	Диапазон измерений, мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ , мкг/дм ³	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R , мкг/дм ³	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике с принятой вероятностью $P=0,95$) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
Питьевая вода						
Нафталин	От 0,0015 до 0,0100 включ.	0,08 · X**	0,22 · X	0,13 · X	0,36 · X	0,26 · X
Аценафтилен						
Аценафтен						
Флуорен						
Фenanтрен						
Антрацен						
Флуорантен						
Пирен						
Бенз(а)антрацен						
Хризен						
Бенз(б)-флуорантен	Св. 0,0100 до 2,0000 включ.	0,06 · X	0,17 · X	0,10 · X	0,28 · X	0,20 · X
Бенз(к)-флуорантен						
Бенз(а)пирен						
Дибенз(а, h)-антрацен						
Бенз(g, h, i)-перилен						
Индено(1,2,3-c, d)пирен						

Окончание таблицы 2

Наименование компонента ПАУ	Диапазон измерений, мкг/дм³	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ , мкг/дм³	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r , мкг/дм³	Показатель Воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R , мкг/дм³	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R , мкг/дм³	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике с принятой вероятностью $P=0,95$) $\pm \Delta$, мкг/дм³
Природная и сточная вода						
Нафталин	От 0,005 до 0,010 включ.	0,15·X	0,42·X	0,22·X	0,61·X	0,40·X
Аценафтилен						
Аценафтен						
Флуорен						
Фенантрен						
Антрацен						
Флуорантен						
Пирен						
Бенз(а)антрацен						
Хризен						
Бенз(б)-флуорантен	Св. 0,010 до 2,000 включ.	0,10·X	0,28·X	0,15·X	0,42·X	0,30·X
Бенз(к)-флуорантен						
Бенз(а)пирен						
Дибенз(а, h)антрацен						
Бенз(g, h, i)-перилен						
Индено(1,2,3-c, d)пирен						
* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях.						
** Массовая концентрация компонентов ПАУ, измеренных по методике						

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

5.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и материалы:

5.1.1 Хромато-масс-спектрометр Agilent 5977A, состоящий из:

- масс-селективного детектора (масс-спектрометра) модели Agilent 5977A MSD с соотношением сигнал:шум для 10 пг гексахлорбензола 1:50; газового хроматографа модели 7890 В, снабженного капиллярной колонкой DB-5 (95 % диметил 5 % дифенилполисилоксан) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, с толщиной слоя фазы 0,25 мкм;

- системы обработки данных на базе персонального компьютера.

П р и м е ч а н и е – Допускается применение аналогичных хромато-масс-спектрометров, производимых другими фирмами, иных элементов применяемой измерительной системы (хроматографических капиллярных колонок, программ обработки данных и др.). При этом может потребоваться адаптация настоящей методики к применяемому оборудованию. Метрологические характеристики адаптированной методики признаются соответствующими указанным в разделе 2 при положительных результатах контроля погрешности, выполненного в соответствии с разделом 12.

5.1.2 Шприц вместимостью 10 мм³ фирмы Hamilton, модель Microliter 701.

5.1.3 Шприц вместимостью 100 мм³ фирмы Hamilton, модель Microliter 1710.

5.1.4 Шприц вместимостью 250 мм³ фирмы Hamilton, модель Microliter 725.

5.1.5 Шприц вместимостью 1000 мм³ фирмы Hamilton, модель Microliter 7250.

5.1.6 Весы лабораторные типа ВЛА-200М, II-го класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

5.1.7 Термометр лабораторный, цена деления 1 °С, пределы измерения от 0 °С до 100 °С, II-го класса точности по ГОСТ 28498-90.

5.1.8 Термометр комнатный по ТУ 25-11.1121-75.

5.1.9 Цилиндры мерные: цилиндр-1-1000-2, цилиндр-3-50-2, цилиндр-3-100-2 по ГОСТ 1770-74.

5.1.10 Пипетки 1-1-1-1 по ГОСТ 29227-91.

5.1.11 Силанизированная стеклянная вата фирмы Supelco, номер по каталогу 2-0410 или 2-0411.

5.1.12 Силикагель 60 (0,063-0,200) мм фирмы Merck, номер по каталогу 1.07734.2500.

5.1.13 Диски для твердофазной экстракции фирмы «3M bioanalytical technologies» на основе тефлоновых волокон с содержанием C_{18} (90 ± 2) % (содержание C_{18} в одном диске – 0,5 г), толщина диска ($0,50 \pm 0,05$) мм.

5.1.14 Суррогатный стандарт (SIS), близкий по химической природе к анализируемым компонентам.

П р и м е ч а н и е – Добавляется перед началом операций пробоподготовки для определения потерь ПАУ в процессе пробоподготовки – сертифицированный раствор пяти дейтерированных изотопномеченых ПАУ фирмы Promoschem Ltd с массовой концентрацией индивидуальных ПАУ (4000 ± 200) мкг/см³, код по каталогу ERS-020, или аналогичный, включающий: нафталин-d₈; аценафтен-d₁₀; фенантрен-d₁₀; хризен-d₁₂; перилен-d₁₂.

5.1.15 Внутренний стандарт (recovery, RIS).

П р и м е ч а н и е – Добавляется в пробу перед вводом образца в инжектор - бромадамантан фирмы (Chempur или Aldrich) Feinchemikalien, код по каталогу 14903-0250. Допускается использование в качестве этого стандарта других соединений, которые отсутствуют в анализируемом образце.

5.1.16 Сертифицированный раствор шестнадцати приоритетных ПАУ фирмы ULTRA SCIENTIFIC US-106N STK 101 с массовой концентрацией индивидуальных ПАУ (100 ± 1) мкг/см³, код по каталогу DE-PROM 16.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других средств измерений и материалов с квалификацией не ниже указанной в 5.1.

5.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы:

5.2.1 Гексан ос.ч. по ТУ 6-09-4521-77.

5.2.2 Метилен хлористый ос.ч. по ТУ 6-09-14-2149-83.

5.2.3 Изоктан эталонный по ГОСТ 12433-83

5.2.4 Натрий сернокислый безводный ос.ч. по ТУ 6-09-1832-79.

5.2.5 Кальций хлорид обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81.

5.2.6 Метанол фирмы Merck номер по каталогу 106018.

5.2.7 Ацетон ос.ч. 9-5 по ОП2 по ТУ 6-09-3513-86.

5.2.8 Гелий газообразный, марка А, Б по ТУ 51-40-80.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других реактивов с характеристиками не ниже указанной в 5.2.

5.3 При выполнении измерений применяют следующие вспомогательные устройства:

5.3.1 Стеклянные флаконы (виалы) для градуировочных и анализируемых растворов вместимостью 1,8 см³ с закручивающимися крышками и тефлоновыми прокладками фирмы Supelco, номер по каталогу 2-6951.

5.3.2 Колбы конические Кн-1-50-14/23 ТС, Кн-1-100-29/32 ТС, Кн-1-250-29/32 ТС, Кн-1-500-29/32 ТС, Кн-1-100-14/23 ТС, Кн-1-250-24/29 ТС по ГОСТ 25336-82.

5.3.3 Колбы круглодонные К-1-1000-45/40 ТС, К-1-500-29/32 ТС, К-1-1000-29/32 ТС, К-1-2000-29/32 ТС по ГОСТ 25336-82.

5.3.4 Колбы грушевидные Гр-50-14/23 ТС, Гр-100-14/23 ТС, Гр-250-29/32 ТС по ГОСТ 25336-82.

5.3.5 Колонки стеклянные хроматографические длиной 170 мм и внутренним диаметром 15 мм (размеры и форма колонки приведены в приложении Б).

5.3.6 Стаканчики для взвешивания СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

5.3.7 Стаканы В-1-50 ТС, В-1-100 ТС по ГОСТ 25336-82.

5.3.8 Холодильник с прямой трубкой ХПТ-1-400-14/23 по ГОСТ 25336-82.

5.3.9 Холодильник шариковый ХШ-1-300-29/32 по ГОСТ 25336-82.

5.3.10 Дефлегматор елочный 250-14/23-29/32 ТС по ГОСТ 25336-82.

5.3.11 Насадка Вюрца Н1-14/23-14/23 ТС по ГОСТ 25336-82.

5.3.12 Алонж АИ-14/23-50 ТС по ГОСТ 25336-82.

5.3.13 Воронки лабораторные В-36-50 ХС, В-100-150 ХС по ГОСТ 25336-82.

5.3.14 Воронки лабораторные ВД-3-1000-ХС по ГОСТ 25336-82.

5.3.15 Пипетки 1-1-1-1, 1-2-1-5 по ГОСТ 29227-91.

5.3.16 Насос водоструйный по ГОСТ 25336-82.

5.3.17 Баня водяная по ТУ 61-1-423-72.

5.3.18 Шкаф сушильный типа СНОЛ по ТУ 16-531-299-78.

5.3.19 Печь муфельная типа СНОЛ 8,2/1100.

5.3.20 Ротационный испаритель VV Micro фирмы Heidolph Instruments.

П р и м е ч а н и е – Допускается применение другого вспомогательного оборудования, в том числе импортного, с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных в 5.3.

6 Метод измерений

Основные процедуры при выполнении измерений массовой концентрации ПАУ:

6.1 Жидкость-жидкостная или твердофазная экстракция определяемых ПАУ из проб воды после внесения в них суррогатных стандартов (изотопно-меченых ПАУ).

6.2 Очистка экстрактов от мешающих соединений (компоненты матрицы и загрязняющие вещества с близкими временами удерживания) методом колоночной хроматографии.

6.3 Идентификация определяемых соединений по хроматографическим временам удерживания и относительной интенсивности основных и добавочных пиков в масс-спектрах в режиме селективного ионного детектирования. При значительном содержании ПАУ в пробе возможна идентификация по полным масс-спектрам.

6.4 Количественное определение ПАУ в режиме селективного ионного детектирования с использованием метода изотопного разбавления.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений соблюдаются следующие требования:

7.1 Используемые в работе химические соединения относятся к веществам 1-го и 2-го класса опасности, и при работе с ними необходимо соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

Работа с хлористым метиленом, который относится к 4-му классу опасности, проводится в соответствии с ГОСТ 12.1.007.

7.2 Эксплуатация хромато-масс-спектрометрической аппаратуры и проведение соответствующих измерений требуют соблюдения правил электробезопасности в соответствии с ГОСТ Р 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации прибора.

8 Требования к квалификации операторов

8.1 К отбору проб, последующей их обработке и приготовлению градуировочных растворов допускаются лица, имеющие квалификацию инженера, или техника-химика и опыт работы в химической лаборатории.

8.2 К выполнению хромато-масс-спектрометрических измерений и обработке результатов допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже инженера, прошедшие соответствующие курсы обучения и стажировку в лабораториях, аккредитованных на выполнение анализов с применением хромато-масс-спектрометрии.

9 Требования к условиям измерений

9.1 Приготовление растворов и подготовку проб проводят в вытяжном шкафу при температуре окружающего воздуха от 18 °С до 28 °С, атмосферном давлении от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм.рт.ст.), влажности воздуха не более 85 % при температуре 25 °С.

9.2 При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия: напряжение в сети (220 ± 10) В, частота тока в сети (50 ± 1) Гц. Хромато-масс-спектрометрические измерения проводят в условиях, рекомендуемых описанием и инструкцией по эксплуатации прибора.

10 Отбор проб

Подлежащие анализу пробы воды должны быть отобраны в соответствии с требованиями ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 31861 и ГОСТ 31862. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861. Пробы помещают в стеклянную посуду, которая закрывается притертыми стеклянными, либо корковыми или пластиковыми (не резиновыми) пробками, обернутыми алюминиевой фольгой и двойным слоем тефлоновой пленки. Объем отбираемой пробы должен быть 1,0 дм³. При отборе заведомо загрязненных проб допускается отбор пробы объемом 0,5 дм³. Если вода хлорирована, добавляют на 1 дм³ воды 60 г тиосульфата натрия. Пробы помещают в охлаждаемые контейнеры и хранят замороженными или охлажденными до 4 °С. Экстракция проб должна быть выполнена в течение 7 дн. Экстракты хранят в хорошо закрытой посуде без доступа света не более 1 мес.

11 Подготовка к выполнению измерений

11.1 Подготовка посуды, растворителей, реактивов, растворов и сорбентов

11.1.1 Стеклопосуду промывают водопроводной водой и замачивают в растворе тринатрийфосфата на 6-7 ч, промывают водопроводной водой, моют горячей хромовой смесью, ополаскивают водопроводной водой, а затем трижды дистиллированной водой и сушат при температуре 300 °С в сушильном шкафу.

Очистку растворителей проводят при отрицательных результатах контроля чистоты растворителя по 11.1.9.

11.1.2 Перед началом процесса подготовки проб к анализу проводится проверка чистоты применяемых растворителей. Для этого 100 см³ того или иного растворителя концентрируют на роторном испарителе до объема 2 см³ и проводят анализ полученного концентрата. Если инструментальный анализ показывает неудовлетворительное качество растворителей, то их подвергают прямой перегонке с использованием елочного дефлегматора.

11.1.3 Очистку растворителей н-гексана и дихлорметана осуществляют путем прямой перегонки при атмосферном давлении с использованием стеклянной химической посуды в соответствии с правилами перегонки органических веществ.

Растворители квалификации «для следового анализа» фирмы Merck или аналогичные используются без очистки.

11.1.4 Подготовка сульфата натрия

Сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при 400 °С в течение 4 ч. Хранят в склянке с притертой пробкой или в бюксе в эксикаторе над безводным хлористым кальцием не более 1 мес. При необходимости дополнительной очистки порцию 100 г натрия сернокислого безводного помещают в аппарат Сокслета, добавляют 100 мл очищенного гексана и

кипятят в течение 6 ч. Гексан удаляют фильтрацией, сульфат натрия высушивают на воздухе и прокаливают в муфельной печи при 400 °С в течение 4 ч.

11.1.5 Подготовка сорбентов

Силикагель выдерживают в сушильном шкафу при 130 °С в течение 15 ч, после чего, не охлаждая, быстро переносят в склянку с притертой пробкой. Хранят при комнатной температуре в эксикаторе над безводным хлористым кальцием не более

1 мес.

При отрицательных результатах контроля силикагель подвергают очистке. Порцию 50 г силикагеля помещают в аппарат Сокслета, добавляют гексан и кипятят в течение 6 ч. Гексан удаляют фильтрацией, сушат в вытяжном шкафу для удаления остатков растворителя, после чего силикагель выдерживают в сушильном шкафу при 130 °С в течение 15 ч. Хранят в склянке с притертой пробкой в эксикаторе над безводным хлористым кальцием не более 1 мес.

11.1.6 Деактивированный 3 %-ный силикагель готовят на основе активированного силикагеля со сроком хранения не более 1 дн, в качестве деактивирующего агента используют дистиллированную воду, очищенную экстракцией гексаном. Взвешивают в круглодонной колбе необходимое количество активированного сорбента M_c , г. Рассчитывают необходимое количество воды M_d , г, по формуле

$$M_d = \frac{3}{100-3} \cdot M_c \quad (1)$$

Взвешивают в чистой пробирке расчетное количество воды. Воду добавляют пипеткой, несколькими каплями, распределяя по поверхности сорбента. После каждого добавления воды колбу с сорбентом энергично встряхивают. Деактивированный сорбент готовят в течение 1 ч. Готовый сорбент закрывают пробкой, выдерживают в течение 24 ч, после чего сорбент можно использовать. Деактивированный сорбент хранят не более 1 нед.

11.1.7 Приготовление очищенной воды

В делительную воронку наливают дистиллированную воду, приливают 50 см³ гексана. Энергично встряхивают содержимое воронки в течение 10 – 15 мин и оставляют стоять до расслоения фаз. Сливают водный слой в чистую емкость, затем сливают гексан и утилизируют. Водный слой из емкости возвращают в делительную воронку и повторяют процедуру с новой чистой порцией гексана. Сливают очищенную воду в чистую колбу и закрывают пробкой.

11.1.8 Приготовление растворителей для колоночной хроматографии

Смесь гексан:хлористый метилен в соотношении 1:4 (по объему) готовят непосредственно перед использованием. В колбу с притертой пробкой наливают 1 объем гексана и добавляют четыре объема хлористого метилена, закрывают стеклянной пробкой и тщательно перемешивают. Объем приготовляемой смеси зависит от количества подготавливаемых к анализу проб.

11.1.9 Проверка чистоты растворителей

Для каждой новой партии растворителей определяют их чистоту в условиях анализа согласно подразделам 12.1-12.3, 12.5. Контролируют появление пиков примесей со временами удерживания, близкими к времени удерживания определяемого ПАУ (разность времен удерживания не более 0,1 мин). Если отношение сигнал/шум этих пиков превышает значение 5:1, растворители подвергают очистке по 11.1.3.

11.2 Приготовление промежуточных растворов ПАУ и растворов внутренних стандартов

11.2.1 Раствор 1 с массовой концентрацией определяемых ПАУ 10 мкг/см³.

Шприцем вместимостью 0,1 см³ отбирают 0,1 см³ сертифицированного раствора ПАУ с массовой концентрацией

100 мкг/см³, в стеклянном флаконе объемом 1,8 см³ смешивают с 0,9 см³ изооктана или метанола, который вносят пипеткой вместимостью 1 см³. Срок хранения раствора 6 мес при температуре от минус 10 °С до 5 °С.

11.2.2 Раствор II с массовой концентрацией определяемых ПАУ 1 мкг/см³.

Шприцем вместимостью 0,1 см³ отбирают 0,1 см³ раствора I, в стеклянном флаконе объемом 1,8 см³ смешивают с 0,9 см³ изооктана или метанола, который вносят пипеткой вместимостью 1 см³. Срок хранения раствора 6 мес при температуре от минус 10 °С до 5 °С.

11.2.3 Раствор III с массовой концентрацией определяемых ПАУ 0,1 мкг/см³.

Шприцем вместимостью 0,1 см³ отбирают 0,1 см³ раствора II, в стеклянном флаконе объемом 1,8 см³ смешивают с 0,9 см³ изооктана или метанола, который вносят пипеткой вместимостью 1 см³. Срок хранения раствора 6 мес при температуре от минус 10 °С до 5 °С.

11.2.4 Раствор А с массовой концентрацией внутреннего стандарта броадамантана 100 мкг/см³.

Взвешивают в стаканчике 5000 мкг броадамантана, добавляют шприцем вместимостью 0,1 см³ около 0,03 см³ изооктана или метанола и перемешивают. После растворения переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и добавляют изооктан или метанол до метки. Срок хранения раствора 6 мес при температуре от минус 10 °С до 5 °С.

11.2.5 Раствор Б с массовой концентрацией внутреннего стандарта броадамантана 10 мкг/см³.

Шприцем вместимостью 0,1 см³ отбирают 0,1 см³ раствора А, в стеклянном флаконе объемом 1,8 см³ смешивают с 0,9 см³ изооктана или метанола, который вносят пипеткой вместимостью 1 см³. Срок хранения раствора 6 мес при температуре от минус 10 °С до 5 °С.

11.2.6 Раствор В суррогатных стандартов (SIS) для определения потерь ПАУ в процессе пробоподготовки с массовой концентрацией

2 мкг/см³.

Шприцем вместимостью 0,1 см³ отбирают 0,05 см³ сертифицированного раствора суррогатных стандартов с массовой концентрацией 200 мкг/см³, в стеклянном флаконе объемом 1,8 см³ смешивают с 0,950 см³ изookтана или метанола, который вносят пипеткой вместимостью 1 см³. Срок хранения раствора 6 мес при температуре от минус 10 °С до 5 °С.

11.2.7 Рабочие градуировочные растворы

Рабочие градуировочные растворы № 1 - № 5 готовят смешиванием промежуточных растворов I, II или III определяемых компонентов ПАУ, растворителя (изookтана или метанола) и растворов внутренних стандартов в пропорциях, указанных в таблице 3, непосредственно во флаконах вместимостью 1,8 см³. Растворы отбирают шприцами вместимостью 0,1 см³ или пипеткой вместимостью 1 см³. Срок хранения растворов 2 мес при температуре от минус 10 °С до 5 °С.

Т а б л и ц а 3 - Приготовление рабочих градуировочных растворов

Номер раствора	Массовая концентрация определяемого компонента ПАУ, мкг/см ³	Объем раствора В, см ³	Объем растворителя, см ³	Объем исходного раствора, см ³		
				I	II	III
1	0,01	0,20	0,60	-	-	0,10
2	0,10	0,20	0,60	-	0,10	-
3	1,00	0,20	0,60	0,10	-	-
4	2,00	0,20	0,60	0,20	-	-
5	5,00	0,20	0,20	0,50	-	-

11.3 Подготовка прибора к выполнению измерений

11.3.1 Прибор включают и настраивают в соответствии с руководством по эксплуатации. Рекомендуется непрерывная работа прибора в ходе градуировки и последующих аналитических определений.

11.3.2 В начале каждого рабочего дня проверяют настройку хромато-масс-спектрометра по относительной интенсивности основных пиков в

масс-спектре калибровочного соединения. Интенсивности пиков должны находиться в диапазоне значений, указанном в описании к прибору. Если они имеют другие значения, повторно автоматически (или вручную) настраивают прибор.

11.3.3 Проверка чувствительности хромато-масс-спектрометра

При сомнительных результатах измерений или резком уменьшении выходных сигналов проверяют чувствительность прибора по градуировочному раствору с наименьшей массовой концентрацией в условиях, указанных в 11.4. Отношение сигнал:шум для определяемого соединения должно быть не менее 10:1. Восстановление чувствительности измерительной системы проводят при повторной настройке прибора или другими способами, описанными в руководстве по эксплуатации.

11.3.4 После настройки прибора выполняют его градуировку либо контролируют стабильность коэффициентов чувствительности, установленных при последней градуировке (см. 11.4).

11.4 Установление градуировочной характеристики

11.4.1 При градуировке используют не менее четырех растворов с различной концентрацией индивидуальных ПАУ, охватывающей рабочий диапазон измерений. При измерениях низких концентраций ПАУ рекомендуется использовать менее концентрированные градуировочные растворы (№ 1, № 2, таблица 3). При больших содержаниях ПАУ используют более концентрированные градуировочные растворы (№ 3, № 4). Каждый из растворов вводят в хромато-масс-спектрометр 5 раз.

11.4.2 Хроматографические условия измерений зависят в значительной степени от типа колонки и приведены в таблице 4 для колонки DB-5.

Т а б л и ц а 4 – Хроматографические условия измерений

Параметры режима работы	Значение
Скорость газа-носителя (гелий), см ³ /мин	1,8
Объем вводимой пробы, см ³	10 ⁻³
Испаритель, режим работы	Без деления потока
Время срабатывания клапана испарителя, мин	1
Температура испарителя, °С	290
Начальная температура термостата колонки, °С	70
Выдержка при начальной температуре, мин	1
Скорость нагрева, °С/мин	20
Конечная температура, °С	290
Выдержка при конечной температуре, мин	20
Общее время анализа, мин	40

11.4.3 Масс-спектрометрические условия измерений и характеристики определяемых ПАУ приведены в таблицах 5-6.

Т а б л и ц а 5 – Масс-спектрометрические условия измерений

Параметры режима работы	Значение
Температура интерфейса газовый хромато-масс-спектрометр, °С	290
Энергия электронов, эВ	70
Режим детектирования	Селективное ионное детектирование
Время регистрации ионов одной массы, с	0,1

Т а б л и ц а 6 – Хромато-масс-спектрометрические характеристики определяемых ПАУ

Определяемый компонент		Масса главного иона, а.е.м		Масса других основных ионов, а.е.м		Интервал времени регистрации, мин
ПАУ	SIS	ПАУ	SIS	ПАУ	SIS	
Нафталин	Нафталин d8	128	136	129,127	137,134	3,0-10,3
Аценафтилен	Аценафтен d10	152	164	151,153	162,163	10,3-13,5
Аценафтен	Аценафтен d10	154	164	153,152	162,163	10,3
Флуорен	Фенантрен d10	166	188	165,167	187,189	10,3
Фенантрен	Фенантрен d10	178	188	179,176	187,189	13,5-16,5
Антрацен	Фенантрен d10	178	188	179,176	187,189	13,5-16,5
Флуорантен	Хризен d12	202	240	101,203	241,239	16,5-22,5
Пирен	Хризен d12	202	240	101,203	241,239	16,5-22,5
Бенз(а)антрацен	Хризен d12	228	240	229,226	241,239	16,5-22,5
Хризен	Хризен d12	228	240	229,226	241,239	16,5-22,5
Бенз(б)флуорантен	Перилен d12	252	264	253,126	265,263	22,5-26,0
Бенз(к)флуорантен	Перилен d12	252	264	253,126	265,263	22,5-26,0
Бенз(а)пирен	Перилен d12	252	264	253,126	265,263	22,5-26,0
Перилен	Перилен d12	252	264	253,126	265,263	22,5-26,0
Индено(1,2,3-с,d)пирен	Перилен d12	276	264	138,277	265,263	26,0-33,0
Дибенз(а,h)антрацен	Перилен d12	278	264	139,279	265,263	26,0-33,0
Бенз(g,h,i)перилен	Перилен d12	276	264	138,277	265,263	26,0-33,0
Бромадамантан	-	135	-	136,134	-	3,0-10,3

11.4.4 Регистрируют хроматограммы для каждого ПАУ и соответствующего ему суррогатного стандарта SIS (примеры хроматограмм приведены в приложении В). Определяют времена удерживания компонентов ПАУ и соответствующих им суррогатных стандартов.

Получают хромато-масс-фрагментограммы, отвечающие главным ионам, определяют площади пиков индивидуальных компонентов ПАУ - $S_{ПАУj}$ и внутреннего стандарта – бромадамантана $S_{см}$ (индекс j относится к различным хроматограммам (вводимым пробам) i-го градуировочного раствора).

Для каждого ПАУ вычисляют RRF_{ij} – коэффициент чувствительности (относительный фактор отклика) и средние значения коэффициентов чувствительности (относительных факторов отклика) $RRF_{ПАУi}$ по формулам

$$RRF_{ij} = \frac{S_{ПАУij} \cdot c_{ст}}{S_{стj} \cdot c_{ПАУij}}, \quad (2)$$

$$RRF_{ПАУ} = \frac{\sum RRF_{ij}}{n}, \quad (3)$$

где n - общее количество измерений при установлении градуировочной характеристики (количество градуировочных растворов, умноженное на количество параллельных измерений для каждого из них);

$c_{ПАУij}$ и $c_{ст}$ - массовые концентрации определяемого ПАУ и внутреннего стандарта (бромадамантан) в i -ом градуировочном растворе, мкг/см^3 ;

$S_{ПАУij}$ и $S_{стj}$ - площади ПАУ и внутреннего стандарта в i -м градуировочном растворе соответственно.

Относительное СКО коэффициентов RRF не должно превышать 15 %.

Проверку рабочего градуировочного графика или величины фактора отклика RRF_{ij} необходимо проводить каждый рабочий день путем анализа одного или нескольких градуировочных растворов. Если полученный выходной сигнал отличается от установленного ранее более, чем на 15 %, то повторяют проверку с использованием свежеприготовленного раствора или строят новый градуировочный график.

11.5 Контроль градуировочной характеристики

Контроль проводят в начале каждой серии измерений, включающей около 20 проб.

В установленных условиях (см. 11.3.4) выполняют измерения (не менее 2) для одного из градуировочных растворов, концентрации ПАУ в котором близки по величине к концентрациям, определенным для анализируемых экстрактов (при необходимости проводят пробные опыты).

Коэффициент чувствительности, установленный в результате этого измерения не должен отличаться от значения, определенного при

градуировке прибора, более чем на 15 %. В противном случае проводят новую градуировку.

Дополнительно контролируют абсолютные значения площадей соответствующих пиков при анализе данного раствора. Изменение этих величин более чем в два раза по сравнению с исходными значениями (при градуировке) может свидетельствовать о существенном нарушении условий работы прибора, загрязнении хроматографической и масс-спектрометрической частей измерительной системы. Устранение нарушений, очистку хроматографической и масс-спектрометрической частей прибора проводят в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

12 Порядок выполнения измерений

12.1 Анализ питьевой воды

12.1.1 Жидкость-жидкостная экстракция.

12.1.1.1 В делительные воронки вместимостью 1000 см³ помещают аликвотную часть воды (1000 см³), вносят с помощью шприца в образцы воды 0,5 см³ суррогатных стандартов ПАУ в метаноле (раствор В, 11.2.6).

12.1.1.2 Дважды экстрагируют пробу воды дихлорметаном (порциями по 50 см³) в течении 15 мин.

12.1.1.3 Полученные экстракты объединяют, фильтруют через слой (около 70 г) сульфата натрия.

12.1.1.4 Концентрируют экстракты на роторном испарителе до объема около 5 см³. Затем добавляют 3 см³ изооктана и 3 см³ гексана, обмывают этим раствором стенки колбы и вновь концентрируют до объема 0,5 см³. Сконцентрированный экстракт количественно переносят в минививалу и затем концентрируют до объема около 0,050 см³ в потоке очищенного воздуха.

12.1.1.5 Вносят в концентрат с помощью микрошприца $0,5 \text{ см}^3$ внутреннего стандарта (бромадамантан, раствор Б, 11.2.5).

12.1.2 Твердофазная экстракция.

12.1.2.1 Помещают диск с сорбентом в устройство для проведения твердофазной экстракции, изображенное на рисунке Г.1 (приложение Г). Кондиционируют диск путем последовательного выдерживания его в течение 1 мин в 5 см^3 хлористого метилена (или ацетона), затем в течение 1 мин в 5 см^3 метанола (или ацетона). Нельзя допускать высыхания диска!

12.1.2.2 Промывают диск после кондиционирования, пропуская через него дистиллированную воду в количестве 15 см^3 со скоростью $60 - 100 \text{ см}^3/\text{мин}$, не допуская высушивания диска. Скорость пропускания предварительно устанавливают, регулируя величину разряжения, создаваемую водоструйным или вакуумным насосом. Недопустимо допускать перепада давления более 0,9 атмосфер во избежание прорыва диска.

12.1.2.3 Вносят в бутылку с анализируемой пробой воды метанол из расчета 5 см^3 на 1000 см^3 воды для предотвращения сорбции молекул ПАУ на стенках бутылки и $0,5 \text{ см}^3$ раствора дейтерированных ПАУ (SIS, раствор В, 11.2.6). Пропускают пробу воды через подготовленный по 12.1.2.2 диск со скоростью $60 - 100 \text{ см}^3/\text{мин}$.

12.1.2.4 Высушивают диск в потоке воздуха для удаления остатков воды, продувая диск в течение 5 мин.

12.1.2.5 Воду, пропущенную через диск, собирают в колбу. Затем воду из колбы утилизируют. Стенки колбы ополаскивают 5 см^3 метанола.

12.1.2.6 Промывают диск этим метанолом.

12.1.2.7 Экстрагируют ПАУ с диска 10 см^3 хлористого метилена (или ацетона), пропуская растворители через диск со скоростью $60 - 100 \text{ см}^3/\text{мин}$. Экстракт собирают в пробирку.

12.1.2.8 Экстракт (см. 12.1.2.7) и промывную жидкость (см. 12.1.2.6) фильтруют через слой сульфата натрия и концентрируют на роторном испарителе до объема $0,5 \text{ см}^3$. Затем добавляют 3 см^3 изookтана и 3 см^3 гексана, обмывают этим раствором стенки колбы и вновь концентрируют до объема около $0,5 \text{ см}^3$.

12.1.2.9 Сконцентрированный экстракт количественно переносят в минивиалу и затем концентрируют до объема $0,050 \text{ см}^3$ в потоке очищенного воздуха.

12.1.2.10 Вносят в концентрат $0,5 \text{ см}^3$ внутреннего стандарта (бромадамантан, раствор Б, 11.2.5).

Экстракты питьевой воды дополнительной очистке не подлежат.

12.2 Анализ природной воды

12.2.1 Жидкость-жидкостная экстракция

12.2.1.1 В делительные воронки вместимостью 1000 см^3 помещают аликвотную часть воды (1000 см^3), вносят в образцы воды $0,5 \text{ см}^3$ суррогатных стандартов ПАУ в метаноле (SIS, раствор В, 11.2.6).

12.2.1.2 Дважды экстрагируют пробу воды дихлорметаном (порциями по 50 см^3) в течение 15 мин.

12.2.1.3 Полученные экстракты объединяют, фильтруют через слой (около 70 г) сульфата натрия.

12.2.1.4 Концентрируют экстракты на роторном испарителе до объема около 5 см^3 . Затем добавляют 3 см^3 изookтана и 3 см^3 гексана, обмывают этим раствором стенки колбы и вновь концентрируют до $0,5 \text{ см}^3$.

Сконцентрированный экстракт количественно переносят в минивиалу и затем вновь концентрируют до $0,050 \text{ см}^3$ в потоке очищенного воздуха.

12.2.2 Очистка экстракта методом колоночной хроматографии

12.2.2.1 В стеклянную хроматографическую колонку, изображенную на рисунке Б.1 (приложение Б) помещают подложку из стекловаты, насыпают

10 г деактивированного 3 %-ного силикагеля и 1 см (по высоте колонки) безводного сульфата натрия. Колонку с сорбентом промывают 25 см³ гексана. Затем сконцентрированный экстракт вносят в верхнюю часть колонки. После того, как экстракт полностью впитается в верхний слой сорбента, через колонку пропускают 25 см³ гексана, колбу из-под экстракта обмывают пятью порциями гексана по 1 см³ и также пропускают этот гексан через колонку. Гексановую фракцию отбрасывают. Далее через колонку пропускают 55 см³ смеси гексан:хлористый метилен в соотношении 1:4 по объему. Эту фракцию собирают в чистую круглодонную колбу емкостью 100 см³, т.к. в ней находятся ПАУ.

12.2.2.2 Собранный элюат концентрируют на роторном испарителе до объема 5 см³ затем добавляют 3 см³ изookтана и 3 см³ гексана, обмывают этим раствором стенки колбы и вновь концентрируют на роторном испарителе до 0,5 см³ при температуре не выше 30 °С.

12.2.3 Сконцентрированный элюат количественно переносят с использованием изookтана в минивиалу и далее вновь концентрируют в потоке очищенного воздуха до объема 0,050 см³.

12.2.4 В концентрат вносят 0,5 см³ внутреннего стандарта (бромадамантан, раствор Б, 11.2.5).

12.3 Анализ сточной воды

12.3.1 Жидкость-жидкостная экстракция

12.3.1.1 В делительные воронки объемом 1000 см³ помещают аликвотную часть воды (500 см³), вносят в образцы воды суррогатные стандарты ПАУ в метаноле объемом 0,5 см³.

12.3.1.2 Дважды экстрагируют пробу воды дихлорметаном (порциями по 50 см³) в течение 15 мин.

12.3.1.3 Полученные экстракты объединяют, фильтруют через слой сульфата натрия (около 70 г сульфата натрия).

12.3.1.4 Концентрируют экстракты на роторном испарителе до объема 5 см³. Затем добавляют 3 см³ изookтана и 3 см³ гексана, обмывают этим раствором стенки колбы и вновь концентрируют до объема 0,5 см³.

12.3.1.5 Сконцентрированный эстракт количественно переносят в минивиалу и затем концентрируют до 0,050 см³ в потоке очищенного воздуха.

12.3.2 Очистка экстракта методом колоночной хроматографии

12.3.2.1 В стеклянную хроматографическую колонку изображенную на рисунке Б.1 (приложение Б) помещают подложку из стекловаты, насыпают 10 г деактивированного 3 %-ного силикагеля, 1 см³ активного силикагеля и 1 см (по высоте колонки) безводного сульфата натрия. Колонку с сорбентом промывают 25 см³ гексана. Затем сконцентрированный экстракт вносят в верхнюю часть колонки. После того, как экстракт полностью впитается в верхний слой сорбента, через колонку пропускают 25 см³ гексана, колбу из-под экстракта обмывают пятью порциями гексана по 1 см³ и также пропускают этот гексан через колонку. Гексановую фракцию отбрасывают. Далее через колонку пропускают 55 см³ смеси гексан:хлористый метилен в соотношении 1:4 (по объему). Эту фракцию собирают в чистую круглодонную колбу емкостью 100 см³, т.к. в ней находятся ПАУ.

12.3.2.2 Собранный элюат концентрируют на роторном испарителе до объема 5 см³, затем добавляют 3 см³ изookтана и 3 см³ гексана, обмывают этим раствором стенки колбы и вновь концентрируют на роторном испарителе до 0,5 см³ при температуре не выше 30 °С.

12.3.3 Сконцентрированный элюат количественно переносят с использованием изookтана в минивиалу и далее концентрируют в потоке очищенного воздуха до объема 0,050 см³.

12.3.4 В концентрат вносят 0,5 см³ внутреннего стандарта (бромадамантан, раствор Б, 11.2.5).

12.4 Разбавление экстракта

12.4.1 Операцию проводят только в тех случаях, когда сигналы определяемого ПАУ в анализируемой пробе превышают его сигналы, полученные для наиболее концентрированного из градуировочных растворов, при этом первый анализ рассматривается как предварительный.

12.4.2 Экстракты разбавляют гексаном. Объем добавленного раствора должен быть таким, чтобы наибольшая площадь пика (из тех пиков ПАУ, что присутствуют на хроматограмме) составляла приблизительно половину площади пика этого же ПАУ в указанном выше градуировочном растворе. Гексан добавляют шприцем соответствующей вместимости. Затем добавляют определенное количество внутреннего стандарта (бромадамантан, раствор Б, 11.2.5) и проводят окончательный анализ.

12.5 Анализ проб

12.5.1 Анализ проб осуществляют в том же режиме работы измерительной системы, в котором проводится ее градуировка (см. 11.4).

12.5.2 Идентификацию определяемых ПАУ проводят в режиме селективного ионного детектирования по времени удерживания (см. таблицу 6) и трем основным характеристичным ионам.

Соединение считается идентифицированным при выполнении следующих критериев:

- относительное время удерживания определяемого ПАУ не должно отличаться более чем на 0,5 % мин от времени удерживания соответствующего ПАУ в стандарте;

- относительная интенсивность пиков двух вспомогательных ионов в масс-спектрах определяемых ПАУ не должна отличаться более чем на

20 % от интенсивности этих же пиков в спектрах градуировочных растворов;
 - соотношение сигнал:шум для каждого из выбранных ионов не должно быть меньше 3:1.

Если идентификация проводится по полному спектру, то в нем должны присутствовать все пики, имеющие в справочном масс-спектре относительную интенсивность 10 % и более, максимальное расхождение в значениях этой величины не должно составлять более 20 %.

Пик определяемого соединения не должен перекрываться с другими пиками на хроматограмме на уровне выше 35 % их средней высоты.

Используемые хроматографические условия измерений (см. 11.4.2) обеспечивают такое разделение. При появлении в отбираемых пробах других мешающих соединений или применении другой колонки необходимо добиваться разделения пиков в соответствии с указанным 35 %-ным критерием.

12.5.3 О потерях ПАУ в процессе пробоподготовки судят по выходу суррогатных стандартов (SIS - дейтерированные ПАУ), вводимых в пробу перед проведением операций пробоподготовки.

Процент извлечения суррогатного стандарта R, %, рассчитывается по формуле

$$R = \frac{S_{SIS} \cdot W_r}{S_r \cdot RRF_{SIS} \cdot W_{SIS}} \cdot 100, \quad (4)$$

где S_{SIS} и S_r - площади пиков меченных суррогатных стандартов (SIS) и бромадамантана (г);

W_r и W_{SIS} - весовые количества бромадамантана и меченого суррогатного стандарта (мкг) соответственно, которые были добавлены в пробу;

RRF_{SIS} - фактор отклика меченого суррогатного стандарта (по отношению к бромадамантану), определяемый из ежедневного анализа калибровочного раствора.

Значение R должно быть не менее 50 % для нафталина, аценафтилена, аценафтена, флуорена и не менее 75 % для остальных ПАУ, в противном случае проводят повторный анализ.

13 Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию ПАУ $W_{\text{ПАУ}}$, мкг/дм³, для каждого индивидуального ПАУ вычисляют по формуле

$$W_{\text{ПАУ}j} = \frac{S_{\text{ПАУ}j} \cdot V_{\text{ст}} \cdot c_{\text{ст}}}{S_{\text{ст}j} \cdot RRF \cdot R \cdot V_{\text{пр}}} \quad (5)$$

где $S_{\text{ПАУ}j}$ и $S_{\text{ст}j}$ - площади пиков определяемого ПАУ и внутреннего стандарта (бромадамантан) на хроматограмме в j -ом измерении, (условные единицы);

$c_{\text{ст}}$ - массовая концентрация раствора бромадамантана, внесенного в пробу, мкг/см³;

$V_{\text{ст}}$ - объем внесенного раствора бромадамантана, см³;

$V_{\text{пр}}$ - объем пробы, дм³;

RRF - коэффициент чувствительности ПАУ;

R - извлечение суррогатного стандарта (см. 12.5.3).

Если экстракты дополнительно разбавляют, вычисления проводят по формуле

$$W_{\text{ПАУ}j} = \frac{S_{\text{ПАУ}j} \cdot (V_{\text{ст}} \cdot c_{\text{ст}} + V_{\text{стб}} \cdot c_{\text{стб}})}{S_{\text{ст}j} \cdot RRF \cdot R \cdot V_{\text{пр}}} \quad (6)$$

где $c_{\text{стб}}$ - массовая концентрация раствора бромадамантана, дополнительно добавленного к экстракту, мкг/см³;

$V_{\text{стб}}$ - объем дополнительно добавленного раствора бромадамантана, см³.

14 Оформление результатов измерений

14.1 Результаты измерения массовой доли ПАУ представляют по формуле

$$W_{\text{ПАУ}j} \pm U, \text{ мкг/дм}^3 \quad (7)$$

где $W_{\text{ПАУ}j}$ – значение массовой концентрации ПАУ, вычисленное по формуле (5);

U – расширенная неопределенность измерений.

14.2 Расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата $k=2$) U составляет

$$U = 0,01 \cdot \Delta \cdot C_{\text{ПАУ}},$$

где Δ – показатель точности, % (см. таблицу 2);

$C_{\text{ПАУ}}$ – массовая концентрация каждого из индивидуальных компонентов ПАУ, мкг/дм³, перечисленных в таблице 1.

Примеры:

1. Фенантрен, мкг/дм³.....0,0100±0,00
2. Антрацен, мкг/дм³.....0,50±0,08
3. Флуорантен, мкг/дм³.....5,0±0,8

14.3 Для представления характеристики относительной погрешности результата измерений массовой концентрации определяемых ПАУ в пробе воды, значение δ , %, рассчитывают по формуле

$$\delta = \Delta / 0,01 \cdot C_{\text{ПАУ}} \quad (8)$$

14.4 Если массовая концентрация ПАУ в пробе ниже нижней границы диапазона измерений, то производят следующую запись: «массовая концентрация ПАУ менее (указать значение нижней границы диапазона) мкг/дм³».

15 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют в соответствии с требованиями РМГ 61. Расхождение между результатами параллельных измерений X не должно превышать значения предела повторяемости r

$$r = X_{max} - X_{min} \leq 2.77\sigma_r, \quad (9)$$

где σ_r – показатель повторяемости (см. таблицу 2).

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, осуществляют в соответствии с требованиями РМГ 61. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела воспроизводимости R

$$R = X_{max} - X_{min} \leq 2.77\sigma_R, \quad (10)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости (см. таблицу 2).

16 Внутренний контроль качества результатов измерений

Внутренний контроль качества результатов измерений проводят в соответствии с РМГ 76.

Контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает:

- контроль помех по результатам холостой пробы (процедурный бланк), проводится с каждой аналитической серией (АС);
- оперативный контроль повторяемости - проверку приемлемости результатов параллельных измерений (дубликаты), дубликаты анализируются в каждой АС;

- оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля (ОК) в каждой АС;
- контроль стабильности результатов измерений.

АС формируется из 10-15 полевых образцов, включает в себя процедурный бланк и контрольный образец с известным содержанием анализируемых веществ.

16.1 Контроль помех по результатам холостого опыта

Холостую пробу необходимо проводить в каждой серии проб (10 - 15 проб, выполненных с одной партией реактивов), чтобы убедиться в отсутствии загрязнений и помех, источниками которых могут быть измерительная система, реактивы и материалы. В случае обнаружения загрязнений (проявляющихся в появлении сигналов при заданных значениях времен удерживания и массах ионов), превышающих уровень 2 нг/см^3 для каждого из определяемых ПАУ (кроме нафталина и фенантрена), обнаруживают источник этих помех, последовательно анализируя используемые реактивы. Эту операцию осуществляют также при использовании новой партии реактивов (сорбентов, осушителей и т.д.). Допустимый уровень массовой доли нафталина и фенантрена в холостой пробе составляет 10 и 4 нг/дм^3 соответственно.

16.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием ОК

16.2.1 Для контроля погрешности с применением ОК результат контрольного измерения аттестованной характеристики ОК сравнивают с его аттестованным значением.

Результат контрольной процедуры K_k , мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K_k = |\bar{X} - A|, \quad (11)$$

где $\bar{X}$ – измеренное значение массовой доли ПАУ в ОК, мкг/дм³ (среднее значение из двух параллельных измерений);

A – аттестованное значение массовой доли ПАУ в ОК, мкг/дм³.

16.2.2 Норматив контроля погрешности K , мкг/дм³, рассчитывают по РМГ 76

$$K = \Delta_d, \quad (12)$$

где Δ_d – характеристика лабораторной погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК.

16.2.3 Проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом ОК.

Если результаты контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (13)$$

процедуру измерений признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (13) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (13) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

16.2.4 Результаты контрольной процедуры для контроля погрешности с применением ОК заносят в журнал контроля качества, форма которого приведена в приложении Д.

16.2.5 Анализ ОК выполняют одновременно с пробами в полном соответствии с разделом 12.

16.3 Контроль стабильности результатов анализа

Контроль стабильности результатов анализа проводят с целью подтверждения лабораторией компетентности в обеспечении качества результатов измерений и оценки деятельности лаборатории в целом.

Контроль стабильности результатов измерений проводят в форме выборочного статистического контроля внутрилабораторной прецизионности и погрешности результатов анализа. Для уровня качества 10 % и объема партии от 9 до 15 при проведении нормального контроля объем выборки составляет 2-3 образца, количество отбракованных результатов должно быть не более 1. Контроль стабильности проводится после проведения десяти последовательных партий результатов анализа.

Приложение А

(справочное)

Структурные формулы приоритетных ПАУ

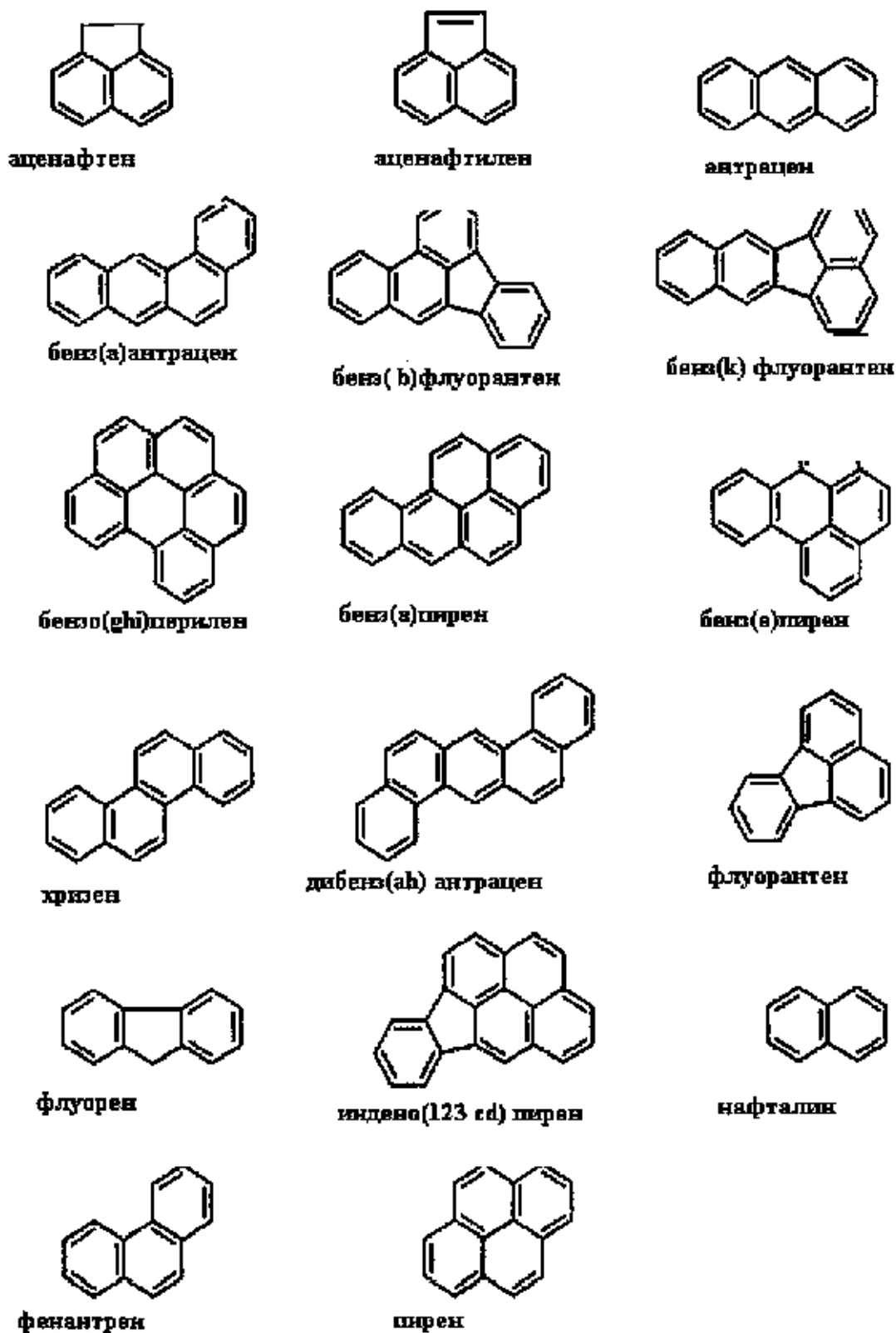


Рисунок А.1 - Структурные формулы приоритетных ПАУ

Приложение Б

(справочное)

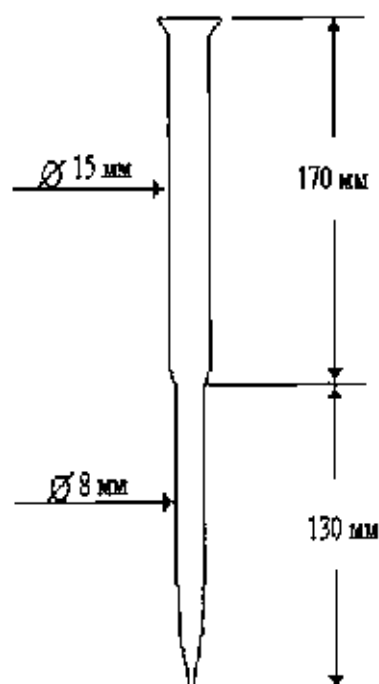
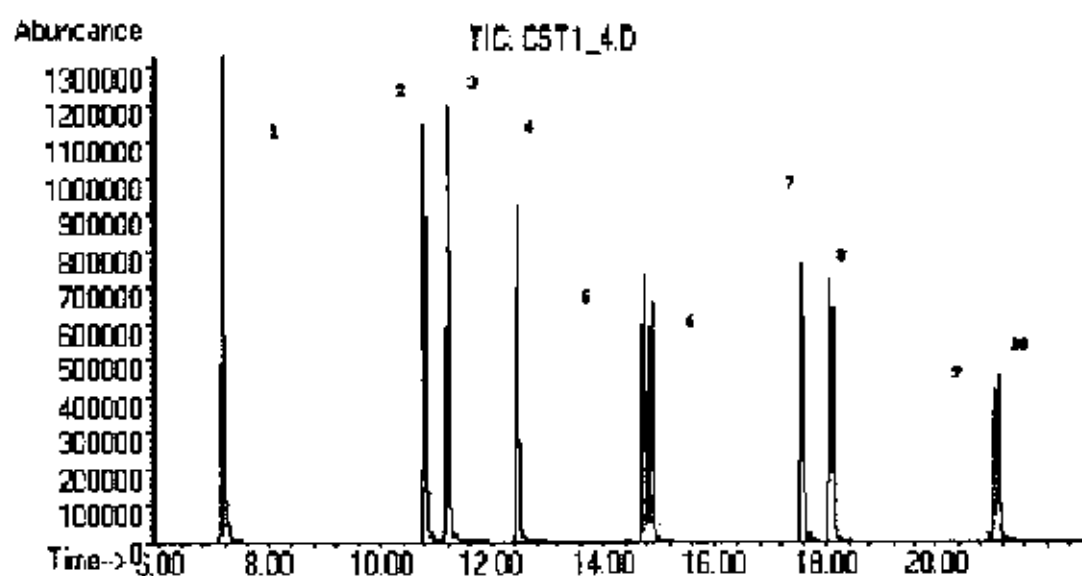
Схема стеклянной хроматографической колонки

Рисунок Б.1 - Стеклянная хроматографическая колонка для очистки экстракта

Приложение В

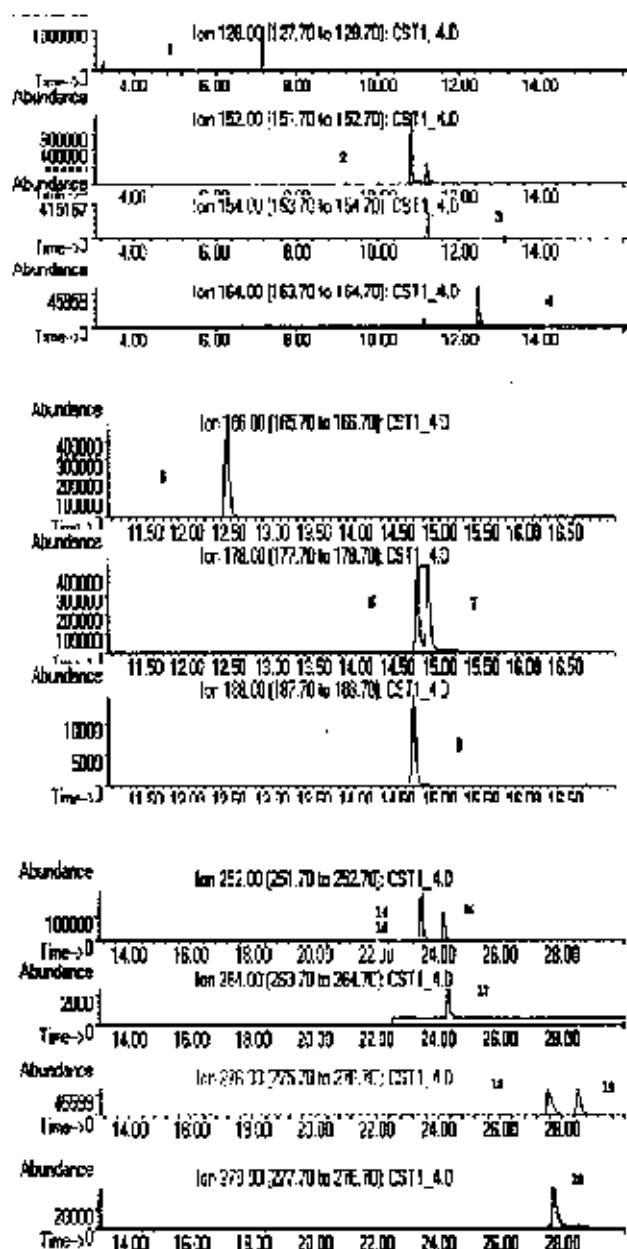
(справочное)

Фрагмент хроматограммы стандартного раствора ПАУ



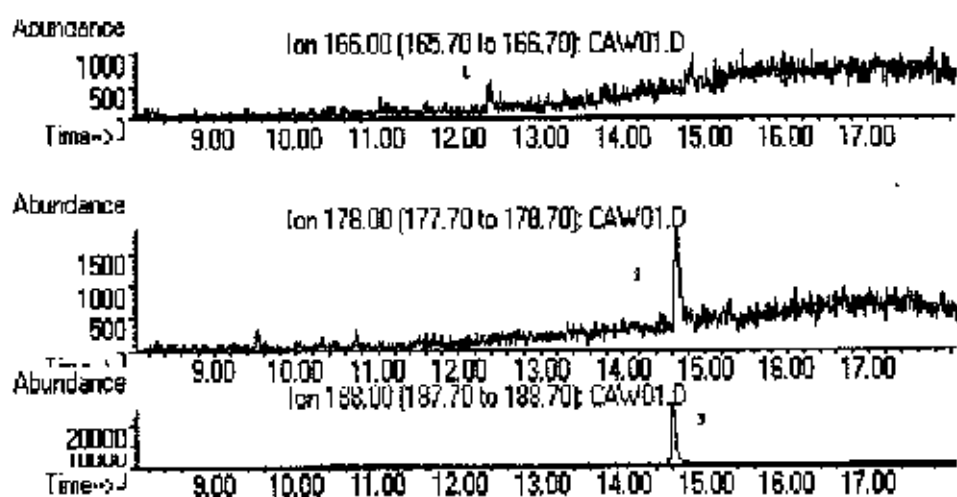
1 – нафталин; 2 – аценафтилен; 3 – аценафтен; 4 – флуорен;
 5 – фенантрен; 6 – антрацен; 7 – флуорантен; 8 – пирен;
 9 – бенз(а)антрацен; 10 – хризен

Рисунок В.1 - Фрагмент хроматограммы стандартного раствора ПАУ
 (концентрация индивидуальных ПАУ 10 мкг/см³)



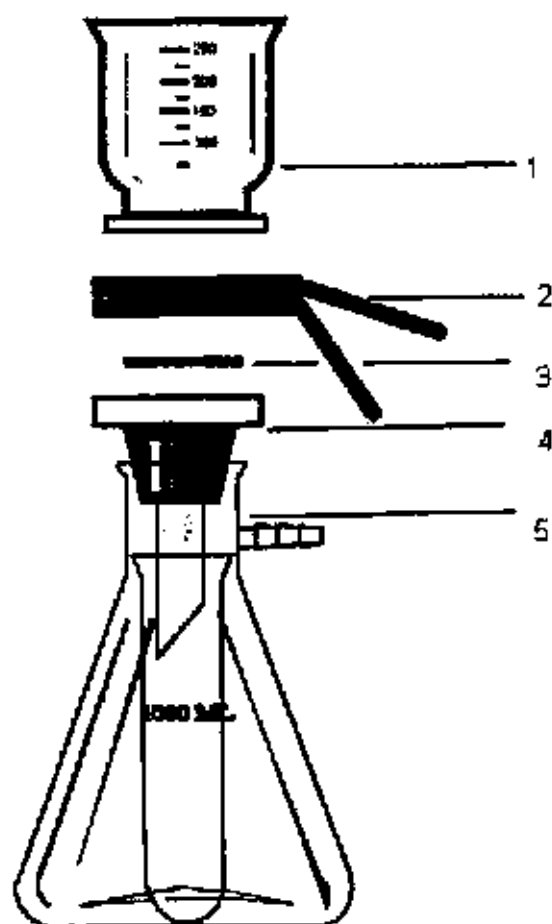
1 – нафталин, 2 – аценафтилен, 3 – аценафтен, 4 -аценафтен- d_{10} , 5 – флуорен, 6 – антрацен, 7 – фенантрен, 8- фенантрен- d_{10} , 9- флуорантен, 10 - пирен, 11- бенз(а)антрацен, 12 - хризен, 13 - хризен- d_{12} , 14- бенз(б)флуорантен, 15- бенз(к)флуорантен, 16- бенз(а)пирен, 17 - перилен- d_{12} , 18– индено(1,2,3-сд)пирен, 19 – дибенз(а,һ)антрацен, 20 - бенз(г,һ,і)перилен

Рисунок В.2 - Хроматограмма стандартного раствора ПАУ, режим селективного ионного детектирования



1 – флуорен; 2 – фенантрен; 3 – фенантрен d10 (внутренний стандарт)

Рисунок В.3 - Пример хроматограммы экстракта пробы воды, режим селективного ионного детектирования

Приложение Г**(справочное)****Устройство для проведения твердофазной экстракции**

1- резервуар, 2- зажим, 3- диск для твердофазной экстракции,
4- подложка, 5- сливная трубка

Рисунок Г.1 - Устройство для проведения твердофазной экстракции

Приложение Д

(рекомендуемое)

Форма рабочего журнала регистрации результатов оперативного контроля погрешности с использованием образцов для контроля

**Журнал регистрации результатов
оперативного контроля погрешности**

Проект:

Матрица:

Дата проведения измерений:

Наименование ОК	Аттестованное значение ПАУ в ОК A , мкг/дм ³	Массовая концентрация компонентов ПАУ X , мкг/дм ³	Результат контрольной процедуры K_k , мкг/дм ³	Норматив оперативного контроля погрешности K_i , мкг/дм ³

Библиография

- [1] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. - Л.: Гидрометеиздат, 1983

УДК 504.53.054

T58

Ключевые слова: полиядерные ароматические углеводороды, проба, питьевые, природные, сточные воды, методика выполнения измерений, хромато-масс-спектрометрический метод анализа

Лист регистрации изменений

Номер измене- ния	Номер страницы				Номер доку- мента (ОРН)	Подпись	Дата	
	изменен- ной	заменен- ной	новой	аннулиро- ванной			внесения измене- ния	введения измене- ний

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

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

Победы ул., 4, г.Обнинск Калужской обл., 249038 Телефон.: (484)397 15 40, факс: (484)394 09 10
E-mail: post@rpatyphoon.ru, www.rpatyphoon.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО об аттестации методики (метода) измерений

№18.13.832/01.00305–2011/2015

Массовая концентрация полиядерных ароматических углеводородов в пробах питьевых, природных и сточных вод. Методика измерений методом хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением,

разработанная

Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун»), Победы ул., 4, г. Обнинск Калужской обл., 249038,

предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в

РД 52.18.832 – 2015 «Массовая концентрация полиядерных ароматических углеводородов в пробах питьевых, природных и сточных вод. Методика измерений методом хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением» (49 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 «Методики (методы) измерений».

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

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

Генеральный директор
Дата выдачи: 22.12.2015



В.М. Шершаков

Метрологические характеристики

Результаты аттестации РД 52.18.832–2015 «Массовая концентрация полиядерных ароматических углеводородов в пробах питьевых, природных и сточных вод. Методика измерений методом хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением»,

соответствующие предъявляемым метрологическим требованиям, приведены в таблице 1

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – повторяемости, воспроизводимости, точности и предела повторяемости и воспроизводимости

Наименование компонента ПАУ	Диапазон измерений, мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_p , мкг/дм ³	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R , мкг/дм ³	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике с принятой вероятностью $P=0,95$) $\pm \Delta$, мкг/дм ³
Питьевая вода						
Нафталин	От 0,0015 до 0,0100 включ.	0,08·X**	0,22·X	0,13·X	0,36·X	0,26·X
Аценафтилен						
Аценафтен						
Флуорен						
Фенантрен						
Антрацен						
Флуорантен						
Пирен						
Бенз(а)антрацен						
Хризен						
Бенз(б)флуорантен	Св. 0,0100 до 2,0000 включ.	0,06·X	0,17·X	0,10·X	0,28·X	0,20·X
Бенз(к)флуорантен						
Бенз(а)пирен						
Дибенз(а, h)-антрацен						
Бенз(g, h, i)перилен						
Индено(1,2,3-с, d)-пирен						

Окончание таблицы 1

Наименование компонента ПАУ	Диапазон измерений, мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r , мкг/дм ³	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r , мкг/дм ³	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R , мкг/дм ³	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность результатов измерений, полученных по методике с принятой вероятностью $P=0,95$) $\pm\Delta$, мкг/дм ³
Природная и сточная вода						
Нафталин	От 0,0050 до 0,0100 включ.	0,15·X	0,42·X	0,22·X	0,61·X	0,41·X
Аценафтилен						
Аценафтен						
Флуорен						
Фенантрен						
Антрацен						
Флуорантен	Св. 0,0100 до 2,0000 включ.	0,10·X	0,28·X	0,15·X	0,42·X	0,30·X
Пирен						
Бенз(а)антрацен						
Хризен						
Бенз(б)флуорантен						
Бенз(к)флуорантен						
Бенз(а)пирен						
Дибенз(а, h)антрацен						
Бенз(г, h, i)перилен						
Индено(1, 2, 3-с, d)пирен						
* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях.						
** Массовая концентрация компонентов ПАУ, измеренных по методике.						

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

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

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

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений РД 52.18.832 –2015.

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

Начальник ЦМТР



Г.В. Царин