
МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.18.899-2020**

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ГЕКСАХЛОРБУТАДИЕНА
В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД**

**Методика измерений методом
хромато-масс-спектрометрии**

Обнинск

Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИКИ Д.П.Самсонов, канд. хим. наук; Г.М.Хомушку, канд. хим. наук; В.В.Прилагова; А.И.Кочетков; А.Г.Пантюхина; Н.И. Колесникова; А.С. Гусаров

3 СОГЛАСОВАН с Управлением мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды (УМСЗ) Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН руководителем Росгидромета 08.09.2020

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 23.10.2020

№ 422

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ».

Свидетельство об аттестации методики измерений от 04.02.2019 № С.44.____ RA.RU.311345–_____

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации ФГБУ «НПО «Тайфун» 11.09.2020.

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА РД 52.18.899–2020

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2030 год.

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины и определения.....	3
4 Требования к показателям точности измерений	4
5 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам, реактивам	5
5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства	5
5.2 Реактивы и материалы.....	7
6 Метод измерений	8
7 Требования безопасности, охраны окружающей среды.....	8
8 Требования к квалификации операторов	9
9 Требования к условиям измерений	9
10 Отбор и хранение проб.....	10
11 Подготовка к выполнению измерений	10
11.1 Подготовка посуды и растворов	10
11.2 Приготовление промежуточных градуировочных растворов гексахлорбутадиена и раствора внутреннего стандарта	10
11.3 Приготовление градуировочных растворов гексахлорбутадиена	11
11.4 Подготовка к проведению градуировочных измерений.....	13
12 Порядок выполнения измерений	15
12.1 Подготовка проб воды для анализа	15
12.2 Выполнение измерений	16
13 Обработка результатов измерений	18
14 Оформление результатов измерений	20
15 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	20
15.1 Общие положения	20
15.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики	21

15.3 Контроль лабораторной холостой пробы.....	22
15.4 Оперативный контроль повторяемости.....	22
15.5 Оперативный контроль погрешности измерений методом добавок	23
15.6 Алгоритм контроля внутрилабораторной прецизионности	24
Приложение А (справочное) Фрагмент хроматограммы стандартного раствора ГХБД	26
Библиография.	27

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ГЕКСАХЛОРБУТАДИЕНА В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД Методика измерений методом хромато-масс-спектрометрии

Дата введения – 2020 –09 – 01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации гексахлорбутадиена (ГХБД) в пробах питьевых, природных и сточных вод (далее – пробы) хромато-масс-спектрометрическим методом.

1.2 Диапазон измерения массовой концентрации ГХБД в пробах составляет:

- в питьевых водах – от 0,05 до 50 мкг/дм³;
- в природных и сточных водах – от 0,1 до 50 мкг/дм³.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике использованы 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

РД 52.18 (проект)

ГОСТ 12.1.019–2017 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.2.003-91 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности

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

ГОСТ 2603–79 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 4220–75 Калий двухромовокислый. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9337-79 Натрий фосфорно-кислый 12-водный. Технические условия

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

ГОСТ 28498–90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29227–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть1.Общие требования

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 51652–2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть1. Метрологические и технические требования. Испытания

РМГ 76–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

Примечание – При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных документов:

- стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год.

- нормативных документов по метрологии – по ежегодно издаваемому «Перечню нормативных документов в области метрологии», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года

Если ссылочный нормативный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) 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 настоящей методике применены следующие термины с соответствующими определениями:

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

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

3.3 проба: Вода, отобранная для анализа.

РД 52.18 (проект)

3.4 холостая проба: Проба воды, проходящая все стадии анализа, что и реальная проба, но не содержащая определяемые соединения.

3.5

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

[ГОСТ Р 52361-2018, статья 24]

3.6

параллельные определения: Серия единичных определений, выполненных в условиях повторяемости

[ГОСТ Р 52361-2018, статья 25]

3.7

результат измерений: Значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений

[ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, статья 3.2]

4 Требования к показателям точности измерений

При соблюдении всех регламентированных методикой условий выполнения измерений методика обеспечивает получение результатов измерений с показателями точности, значения которых не превышают значений, приведенных в таблице 1 для всех типов вод.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности $P=0,95$

Диапазон измерения массовой концентрации ГХБД, мкг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , %	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, %
Для питьевой воды От 0,05 до 50,0 включ.	9	10	8	22
Для природной и сточной вод От 0,1 до 50,0 включ.				

5 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам, реактивам

5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

5.1.1 Хромато-масс-спектрометр Agilent, состоящий из:

- масс-селективного детектора (масс-спектрометра) модели Agilent 5977A MSD с соотношением сигнала к шуму 1:50 для 10 пг гексахлорбензола;
- газового хроматографа модели 7890 В, снабженного капиллярной колонкой DB-624 (6 % цианопропилфенил 94 % диметилполисилоксан) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, с толщиной слоя фазы 1,4 мкм;
- установки для парового анализа Headspace Sampler модели Agilent 7697A;
- 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.). Метрологические характеристики методики признаются соответствующими указанным в разделе 4 при положительных результатах контроля погрешности, выполненного в соответствии с разделом 12.

РД 52.18 (проект)

5.1.2 Микрошприцы для газовой хроматографии вместимостью 0,010 и 0,1 см³, ценой деления 0,002 см³, пределом основной относительной погрешности не более $\pm 5\%$ и относительным среднеквадратическим стандартным отклонением случайной составляющей погрешности не более 1 % (например, SGE-Chromatec-03-100).

5.1.3 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г по ГОСТ Р 53228.

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

5.1.5 Термометр комнатный по [1].

5.1.6 Пипетки градуированные, 2-го класса точности вместимостью: 1, 2, 5 и 10 см³ по ГОСТ 29227.

5.1.7 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности вместимостью: 1, 2, 5 см³ по ГОСТ 29169.

5.1.8 Колбы мерные исполнения 2, 2-го класса точности вместимостью: 25, 50, 100, 250 см³ по ГОСТ 1770.

5.1.9 Стеклянные флаконы (виалы) фирмы Agilent Technology код по каталогу 9301-0716.

5.1.10 Прокладки тефлоновые фирмы Agilent Technology код по каталогу 9301-0976.

5.1.11 Крышки алюминиевые фирмы Agilent Technology код по каталогу 9301-0721.

5.1.12 Скриммер фирмы Agilent Technology код по каталогу 5040-4669.

5.1.13 Шкаф сушильный типа СНОЛ по [2].

5.1.14 Изотермические контейнеры для хранения отобранных проб Coleman 70 Qt XTREME COOLER BLUE с аккумуляторами холода CW Iceblock 750.

5.1.15 Флаконы для отбора проб из темного стекла с завинчивающейся крышкой емкостью 0.04 дм³.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведённых в 5.1.

5.2 Реактивы и материалы

5.2.1 Гелий газообразный, марка А, Б по [3].

5.2.2 Стандартный образец фирмы Accu Standard с содержанием ГХБД 2 мг/см³ (раствор в метаноле), номер по каталогу М-502-36-10 Х.

5.2.3 Внутренний стандарт (recovery, RIS) 4-бромфторбензол фирмы Acros Organics, код по каталогу 107010100, содержание основного вещества 98 %.

Примечание – Добавляют в пробу перед вводом образца в инжектор. Допускается использование в качестве этого стандарта других соединений, которые отсутствуют в анализируемом образце с содержанием основного вещества не менее 98 %.

5.2.4 Кислота серная по ГОСТ 14262, ос.ч.

5.2.5 Калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220, х.ч.

5.2.6 Натрий фосфорно -кислый 12- водный по ГОСТ 9337, ч.

5.2.7 Спирт этиловый по ГОСТ 51652.

5.2.8 Ацетон по ГОСТ 2603, ч.д.а.

5.2.9 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

6 Метод измерений

Измерения массовой концентрации ГХБД в пробах выполняют методом хромато-масс-спектрометрии в режиме регистрации выбранных (основного и подтверждающих) ионов.

Извлечение ГХБД из воды производят путем перевода ГХБД в равновесный пар над пробой воды в герметично закрытом стеклянном флаконе (виале). Непосредственно перед анализом виалы с пробами термостатируют в установке Headspace 7697A фирмы Agilent Technology. Аликвота (1 см³) паровой фазы автоматически вводится в хромато-масс-спектрометр.

Идентификацию ГХБД проводят по хроматографическим временам удерживания и отношению площадей основного и подтверждающего иона на ионных масс-фрагментограммах.

Количественное определение ГХБД проводят с использованием метода внутреннего стандарта 4-бромфторбензола.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений соблюдаются следующие требования:

а) 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;

б) при выполнении измерений массовой концентрации ГХБД в пробах соблюдают требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.2.003, ГОСТ 12.1.019, инструкцией по эксплуатации прибора;

в) помещение, в котором проводят измерения, должно соответствовать требованиям пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения согласно ГОСТ 12.4.009;

г) техника безопасности при работе в испытательной лаборатории должна соответствовать инструкциям, утвержденным в установленном порядке, а также требованиям, изложенным в инструкциях по эксплуатации средств измерений и вспомогательных устройств, применяемых при проведении измерений.

8 Требования к квалификации операторов

8.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, прошедших курс обучения и имеющих опыт работы на хромато-масс-спектрометре, владеющих методом хроматографического анализа, знающих конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

8.2 К выполнению работ по пробоподготовке допускают лиц, имеющих квалификацию техника-химика или лаборанта-химика, обученных методике подготовки пробы для хромато-масс-спектрометрического анализа.

9 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С 22 ± 5 ;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) от 84,0 до 106,7
(от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более 80;
- напряжение в сети, В 220 ± 22 ;
- частота переменного тока в сети питания, Гц 50 ± 1 .

10 Отбор и хранение проб

Пробы воды должны быть отобраны в соответствии с требованиями ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 31861. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861.

Отбор производят в стеклянные герметично закупоривающиеся флаконы из темного стекла путем заполнения емкости без воздушного пространства. Транспортировку проб производят в охлаждаемых контейнерах при температуре от 2 °С до 5 °С.

Пробы воды хранят не более 7 суток при температуре от 2 °С до 5 °С в охлаждаемых контейнерах или в холодильнике.

11 Подготовка к выполнению измерений

11.1 Подготовка посуды и растворов

Стеклянную посуду промывают водопроводной водой и замачивают в 10 %-ном растворе тринатрийфосфата на 6-7 ч, затем промывают водопроводной водой, горячей хромовой смесью, ополаскивают водопроводной водой, а затем трижды дистиллированной водой и сушат при температуре 300°С в сушильном шкафу.

Мерную посуду сушат суховоздушным способом.

11.2 Приготовление промежуточных градуировочных растворов гексахлорбутадиена и раствора внутреннего стандарта

11.2.1 Для приготовления раствора А с массовой концентрацией ГХБД 2000 мкг/дм³ (2 мкг/см³) в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят с помощью цилиндра 95 см³ этанола или ацетона. Шприцом вместимостью 100 мм³ вносят 0,1 см³ (100 мм³) стандартного раствора ГХБД. Доводят до

метки этанолом или ацетоном. Полученному раствору А приписывают массовую концентрацию ГХБД 2000 мкг/дм^3 (2 мкг/см^3).

Промежуточный градуировочный раствор ГХБД хранят в морозильной камере при температуре от минус 10°C до минус 24°C в герметично закрывающихся емкостях не более 6 мес. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

11.2.2 Для приготовления раствора внутреннего стандарта Б с массовой концентрацией 4-бромфторбензола 200 мг/дм^3 (200 мкг/см^3) в мерной колбе вместимостью 100 см^3 взвешивают 20 мг 4-бромфторбензола, добавляют с помощью цилиндра 50 см^3 этанола или ацетона и перемешивают. Доводят до метки этанолом или ацетоном. Получают раствор Б с концентрацией 4-бромфторбензола 200 мг/дм^3 (200 мкг/см^3).

Срок хранения раствора при температуре от минус 10°C до минус 24°C в герметично закрывающихся емкостях не более 6 мес. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

11.3 Приготовление градуировочных растворов гексахлорбутадиена

11.3.1 Для приготовления градуировочного раствора № 1 с массовой концентрацией ГХБД 50 мкг/дм^3 ($0,05 \text{ мкг/см}^3$) в мерную колбу вместимостью 50 см^3 с помощью градуированной пипетки вместимостью 2 см^3 вносят $1,25 \text{ см}^3$ раствора А, приготовленного в соответствии с 11.2.1, и доводят до метки дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию ГХБД 50 мкг/дм^3 ($0,05 \text{ мкг/см}^3$).

11.3.2 Для приготовления градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией ГХБД 20 мкг/дм^3 ($0,02 \text{ мкг/см}^3$) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 с помощью пипетки с одной отметкой вместимостью 1 см^3 вно-

РД 52.18 (проект)

сят $1,0 \text{ см}^3$ раствора А, приготовленного в соответствии с 11.2.1, и доводят до метки дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию ГХБД 20 мкг/дм^3 ($0,02 \text{ мкг/см}^3$).

11.3.3 Для приготовления градуировочного раствора № 3 с массовой концентрацией ГХБД 10 мкг/дм^3 ($0,01 \text{ мкг/см}^3$) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 с помощью градуированной пипетки вместимостью 1 см^3 вносят $0,5 \text{ см}^3$ раствора А, приготовленного в соответствии с 11.2.1, и доводят до метки дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию ГХБД 10 мкг/дм^3 ($0,01 \text{ мкг/см}^3$).

11.3.4 Для приготовления градуировочного раствора № 4 с массовой концентрацией ГХБД $5,0 \text{ мкг/дм}^3$ ($0,005 \text{ мкг/см}^3$) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 с помощью пипетки вместимостью 10 см^3 вносят $10,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 1, приготовленного по 11.3.1, и доводят до метки дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию ГХБД $5,0 \text{ мкг/дм}^3$ ($0,005 \text{ мкг/см}^3$).

11.3.5 Для приготовления градуировочного раствора № 5 с массовой концентрацией ГХБД $1,0 \text{ мкг/дм}^3$ ($0,001 \text{ мкг/см}^3$) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 с помощью пипетки вместимостью 2 см^3 вносят $2,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 1, приготовленного по 11.3.1 и доводят до метки дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию ГХБД $1,0 \text{ мкг/дм}^3$ ($0,001 \text{ мкг/см}^3$).

11.3.6 Для приготовления градуировочного раствора № 6 с массовой концентрацией ГХБД $0,05 \text{ мкг/дм}^3$ ($0,00005 \text{ мкг/см}^3$) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 с помощью пипетки вместимостью 1 см^3 вносят $1,0 \text{ см}^3$ градуировочного раствора № 4, приготовленного по 11.3.4, и доводят до метки дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию ГХБД $0,05 \text{ мкг/дм}^3$ ($0,00005 \text{ мкг/см}^3$).

11.3.7 Приготовленные градуировочные растворы хранят при температуре от минус $10 \text{ }^\circ\text{C}$ до минус $24 \text{ }^\circ\text{C}$ в герметично закрывающихся емко-

стях не более 2 сут. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

11.4 Подготовка к проведению градуировочных измерений

11.4.1 10 см³ каждого градуировочного раствора вносят с помощью пипетки вместимостью 10 см³ в стеклянные виалы вместимостью 20 см³, добавляют микрошприцом вместимостью 0,010 см³ 0,010 см³ раствора Б с массовой концентрацией 4-бромфторбензола 200 мг/дм³ (200 мкг/см³) и выполняют измерения в соответствии с 12.2.

11.4.2 Хромато-масс-спектрометр подготавливают следующим образом.

11.4.2.1 Включают прибор и настраивают в соответствии с руководством по эксплуатации. Рекомендуется непрерывная работа прибора в ходе градуировки и последующих аналитических определений.

11.4.2.2 В начале каждого рабочего дня проверяют настройку хромато-масс-спектрометра по относительной интенсивности основных ионов в масс-спектре калибровочного соединения. Интенсивности пиков должны находиться в диапазоне значений, указанном в описании к прибору. Если они имеют другие значения, повторно настраивают прибор.

11.4.2.3 Проверяют чувствительность прибора при сомнительных результатах измерений или резком уменьшении выходных сигналов по градуировочному раствору с наименьшей массовой концентрацией в условиях, указанных в 11.4.3.2. Отношение сигнала к шуму для определяемого соединения должно быть не менее 10:1.

11.4.2.4 После настройки прибора выполняют его градуировку, либо контролируют стабильность коэффициентов чувствительности, установленных при последней градуировке.

11.4.3 Процедура установления градуировочной характеристики следующая.

РД 52.18 (проект)

11.4.3.1 При градуировке используют не менее четырех растворов с различной концентрацией ГХБД, охватывающей рабочий диапазон измерений. При измерениях низких концентраций ГХБД рекомендуется использовать менее концентрированные градуировочные растворы (№ 5, № 6). При больших содержаниях ГХБД используют более концентрированные градуировочные растворы (№ 4, № 3, № 2). Каждый градуировочный раствор вводят в хроматограф 5 раз.

11.4.3.2 Масс-спектрометрические условия измерений приведены в таблице 2. Хроматографические условия измерений зависят от типа колонки и приведены в таблице 3 для капиллярной колонки с неподвижной фазой ДВ-624. Длина колонки 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм; толщина пленки фазы -1,4 мкм.

Т а б л и ц а 2 – Масс-спектрометрические условия измерений

Параметры режима работы	Значение
Температура интерфейса газовый хромато-масс-спектрометр, °С	180
Энергия электронов, эВ	70
Время регистрации ионов массы 150 - 500 Да, с	1

Т а б л и ц а 3 – Хроматографические условия измерений

Параметры режима работы	Значение
Скорость газа-носителя (гелий), см ³ /мин	1
Объем вводимой пробы, см ³	0,001
Испаритель, режим работы	Splitless
Время срабатывания клапана испарителя, мин	1
Температура испарителя, °C	200
Начальная температура термостата колонки, °C	40
Выдержка при начальной температуре, мин	1
Скорость нагрева первой ступени, °C/мин	10
Конечная температура, °C	200
Выдержка при конечной температуре, мин	10
Общее время анализа, мин	22

12 Порядок выполнения измерений

12.1 Подготовка проб воды для анализа

12.1.1 В стеклянную виалу вместимостью 20 см³ вносят с помощью пипетки 10 см³ пробы воды, добавляют микрошприцом вместимостью 0,010 см³ 0,010 см³ раствора Б с массовой концентрацией 4 - бромфторбензола 200 мг/дм³ (200 мкг/см³), герметизируют виалу с помощью скриммера тефлоновой прокладкой с алюминиевой крышкой.

12.1.2 В установку Headspace Sampler модели Agilent 7697A помещают виалы в следующем порядке:

- холостая проба – дистиллированная вода, проверенная на отсутствие ГХБД в соответствии с 12.2;
- градуировочные растворы, приготовленные по 11.3;
- холостая проба;
- пробы анализируемой воды, приготовленные по 12.1.1.

РД 52.18 (проект)

Все виалы термостатируются при 80 °С в течение 15 мин.

Аликвота объемом 1 см³ паровой фазы из каждой виалы автоматически отбирается и вводится в хромато-масс-спектрометр. Выполняются измерения проб в соответствии с 12.2.

12.2 Выполнение измерений

12.2.1 Выполнение измерений проводят в соответствии с инструкциями на установку Headspace Sampler модели Agilent 7697A и хромато-масс-спектрометра Agilent 5977A MSD.

Режим работы установки Headspace Sampler модели Agilent 7697A:

- температура ванны нагревания, °С..... 80;
- температура переходной линии, °С.....180;
- время удерживания пробы, мин..... 15.

12.2.2 Режим работы хромато-масс-спектрометра Agilent 5977A MSD:

- температура инжектора, °С.....200;
- температура интерфейса ГХ/МС, °С.....180;
- температура ионного источника, °С.....220;
- начальная температура колонки, °С.....40.

Колонка хроматографическая капиллярная с неподвижной фазой ДВ-624. Длина колонки 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм; толщина пленки фазы -1,4 мкм.

При начальной температуре 40 °С колонка выдерживается 1 мин, затем температура повышается с градиентом 10 °С/мин до 200 °С, после чего температура колонки выдерживается при этой температуре 10 мин.

12.2.3 Идентификацию и определение ГХБД проводят при использовании режима селективного детектирования наиболее интенсивных ионов с массой исследуемого соединения M₁.

Относительное (относительно 4-бромфторбензола) время удерживания ГХБД в условиях 12.2.1 и 12.2.2, а также основные и подтверждающие характеристические ионы с массами M_1 и M_2 ГХБД и внутреннего стандарта – 4-бромфторбензола приведены в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 - Хроматографические и хромато-масс-спектрометрические характеристики ГХБД и 4-бромфторбензола

Наименование соединения	Относительное время удерживания	Масса основного иона M_1 , Да	Масса подтверждающих ионов M_2 , Да	Теоретическое отношение площадей пиков ионов с массой M_1 и M_2 , Да
ГХБД	1,38	225	260	1/3
4-бромфторбензол	1	174	176	1/0,95

12.2.4 При регистрации аналитического сигнала ГХБД наличие анализируемого соединения в пробах воды обнаруживают по относительному времени удерживания и характеристическим ионам на масс-фрагментограмме.

Соединение считается идентифицированным при выполнении следующих критериев:

- относительное время удерживания ГХБД не отличается более чем на 0,5 % от времени удерживания ГХБД в стандарте;
- отношение площадей хроматографических пиков для выбранных ионов ГХБД с массой M_1 и M_2 не отличается от теоретического значения более чем на 20 % (см. таблицу 4);
- соотношение сигнал к шуму хроматографических пиков для каждого из выбранных ионов ГХБД составляет не менее 3:1.

13 Обработка результатов измерений

Регистрируют хроматограммы для ГХБД и внутреннего стандарта 4-бромфторбензола. Примеры хроматограмм приведены в приложении А. Определяют времена удерживания ГХБД и внутреннего стандарта.

Получают хромато-масс-фрагментограммы, отвечающие основным ионам ГХБД и внутреннего стандарта, определяют площади пиков ГХБД - $S_{ГХБДij}$ и внутреннего стандарта – 4-бромфторбензола $S_{СТij}$ (индекс j относится к различным хроматограммам (вводимым пробам) i -го градуировочного раствора).

Для ГХБД вычисляют RRF_{ij} – относительный коэффициент чувствительности (относительный фактор отклика) и средние значения относительных коэффициентов чувствительности (относительных факторов отклика) RRF по формулам (1) и (2)

$$RRF_{ij} = \frac{S_{ij} \cdot C_{СТ}}{S_{СТij} \cdot C_{ij}}, \quad (1)$$

$$RRF = \frac{\sum RRF_{ij}}{n}, \quad (2)$$

где S_{ij} и $S_{СТij}$ – площади пиков ГХБД и внутреннего стандарта (4-бромфторбензола) в i -ом градуировочном растворе соответственно;

C_{ij} и $C_{СТ}$ – массовые концентрации ГХБД и внутреннего стандарта (4-бромфторбензола) в i -ом градуировочном растворе, мкг/дм³;

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

Относительное стандартное квадратичное отклонение коэффициентов RRF - $S_{RRF_{OTH}}$, вычисленное по формуле (3), не должно превышать 15 % ($n=5$).

$$\bar{S}_{RRF_{OTH}} = \frac{100 \cdot \bar{S}_{RRF}}{RRF}, \quad (3)$$

где

$$\bar{S}_{RRF} = \sqrt{\frac{\sum (RRF_{ij} - \bar{RRF})^2}{n-1}} \quad (4)$$

- стандартное отклонение коэффициентов RRF.

Проверку градуировочного графика или величины фактора отклика RRF_{ij} необходимо проводить перед выполнением анализа проб путем анализа одного или нескольких градуировочных растворов.

Массовую концентрацию ГХБД X , мкг/дм^3 , вычисляют по формуле

$$X = \frac{S_{ij} \cdot V_{CT} \cdot C_{CT}}{S_{CTij} \cdot RRF_{ij} \cdot V_p}, \quad (5)$$

где S_{ij} и S_{CTij} – площади пиков определяемого ГХБД и внутреннего стандарта (4-бромфторбензола) на хроматограмме в j -ом измерении, (условные единицы);

C_{CT} – массовая концентрация раствора 4-бромфторбензола, внесенного в пробу, мкг/дм^3 ;

V_{CT} – объем внесенного раствора 4-бромфторбензола, см^3 ;

V_p – объем пробы, дм^3 ;

RRF_{ij} – относительный коэффициент чувствительности ГХБД.

При необходимости проводят разбавление пробы. Для этого с помощью пипетки отбирают аликвоту пробы, помещают ее в флакон и добавляют в флакон с помощью пипетки дистиллированную воду до объема 10 см^3 , добавляют микрошприцом вместимостью $0,01 \text{ см}^3$ $0,01 \text{ см}^3$ раствора Б с массовой концентрацией 4-бромфторбензола 200 мг/дм^3 (200 мкг/см^3), герметизируют флакон с помощью скриммера тефлоновой прокладкой с алюминиевой крышкой.

РД 52.18 (проект)

Если пробы дополнительно разбавляют, вычисления проводят по формуле

$$X = \frac{10 \cdot S_{ij} \cdot V_{CT} \cdot C_{CT}}{V_a \cdot S_{CTij} \cdot RRF_{ij} \cdot V_n}, \quad (6)$$

где V_a - объем аликвоты исходной пробы, взятой для разбавления, дм^3 .

14 Оформление результатов измерений

14.1 Результаты измерений массовой концентрации ГХБД представляют в виде

$$(X \pm \Delta) \text{ мкг/дм}^3, P = 0,95. \quad (7)$$

Значение Δ рассчитывают по формуле $\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot X$, значение δ , %, приведено в таблице 1.

14.2 Допустимо представлять результат в виде

$$(X \pm \Delta_n) \text{ мкг/дм}^3, P = 0,95, \text{ при условии } \Delta_n < \Delta, \quad (8)$$

где Δ_n – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

15 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

15.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории проводят в соответствии с РМГ 76.

Контроль качества результатов измерений предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля внутрилабораторной прецизионности).

15.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

В установленных условиях (см. 12.2) выполняют измерения (не менее двух) для одного из градуировочных растворов, концентрации ГХБД в котором близки по величине к концентрациям, определенным для анализируемых экстрактов (при необходимости проводят пробные опыты).

Относительный коэффициент чувствительности, установленный в результате этого измерения, не должен отличаться от значения $\overline{RRF}$, установленного при определении градуировочной характеристики, более чем на 25 %. 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.

15.3 Контроль лабораторной холостой пробы

Для подтверждения достаточной чистоты реактивов, материалов, лабораторной посуды выполняют холостой опыт.

Холостую пробу необходимо анализировать в каждой серии проб (10 - 20 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 0,01 мкг/дм³ для ГХБД, обнаруживают источник загрязнения, последовательно анализируя используемые реактивы. Эту операцию осуществляют также при использовании новой партии реактивов.

15.4 Оперативный контроль повторяемости

15.4.1 Для контроля повторяемости проводят два контрольных измерения массовой концентрации ГХБД в двух пробах воды в соответствии с 12.2.

15.4.2 Проверку приемлемости результатов анализа, полученного в условиях повторяемости, проводят методом сравнения результатов двух параллельных определений. Расхождение между результатами определений не должно превышать предела повторяемости согласно условию

$$|X_1 - X_2| < r, \quad (9)$$

где r – предел повторяемости при измерении массовой концентрации ГХБД.

15.4.3 Если условие (9) не выполняется, то выясняют причины, устраняют их и повторяют измерения в соответствии с 12.2.

15.5 Оперативный контроль погрешности измерений методом добавок

15.5.1 Оперативный контроль погрешности проводят для каждой двадцатой пробы по результатам анализа образцов для контроля (ОК). В качестве ОК используют реальные или искусственно приготовленные пробы воды. ОК готовят методом добавок на основе любого типа вод. Получают результаты контрольных измерений массовой концентрации ГХБД в пробе без добавки и в пробе с известной внесенной добавкой X' . Результат контрольной процедуры K_k , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_k = X' - X - C_d, \quad (10)$$

где C_d – массовая концентрация добавки ГХБД, мкг/дм³.

Норматив контроля K , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \quad (11)$$

где $\Delta_{лх'}$, $\Delta_{лх}$ – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации ГХБД в пробе с добавкой и рабочей пробе соответственно.

15.5.2 Проводят сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля. Если результаты контрольной процедуры удовлетворяют условию

$$|K_k| \leq K, \quad (12)$$

то процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (12) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (12) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

15.6 Алгоритм контроля внутрилабораторной прецизионности

15.6.1 Контроль проводят в соответствии с планом внутрилабораторного контроля периодически, либо по указанию руководителя лаборатории.

В качестве средства контроля используют ОК. ОК готовят методом добавок на основе любого типа вод. В пробу воды вносят добавку ГХБД, содержание которой в ОК должно составлять от 50 % до 150 % исходного содержания ГХБД во взятой для его приготовления воде. Приготовленный ОК подвергают измерениям в точном соответствии с требованиями настоящей методики в условиях воспроизводимости.

15.6.2 При реализации контрольной процедуры получают два результата контрольных измерений массовой концентрации ГХБД - X_1 и X_2 в одной и той же пробе воды в условиях внутрилабораторной прецизионности (разные исполнители, посуда, реактивы).

15.6.3 Результат контрольной процедуры R_k , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

$$R_k = |X_1 - X_2| \quad (13)$$

и сравнивают с пределом внутрилабораторной прецизионности $R_{\text{л}}$.

15.6.4 Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, если выполняется условие

$$R_k \leq R_{\text{л}}. \quad (14)$$

Примечание – На стадии внедрения методики в лаборатории допустимо $R_{\text{л}}$ устанавливать на основе выражения: $R_{\text{л}} = 0,84 \cdot R$, где R – результат контрольной процедуры, последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

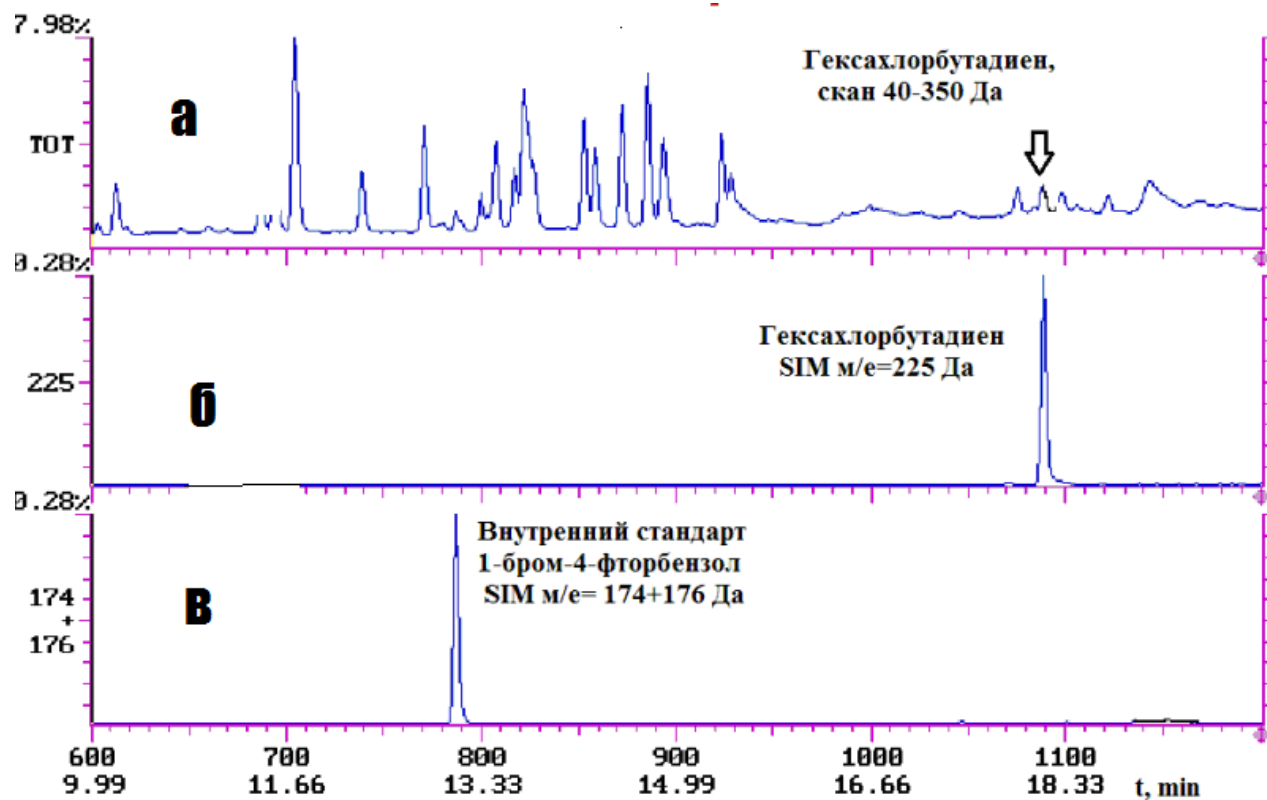
При невыполнении условия (14) процедуру контроля повторяют с использованием второй контрольной пробы. При повторном невыполнении

условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

Приложение А

(справочное)

Фрагмент хроматограммы стандартного раствора ГХБД



а - фрагмент хроматограммы по току ионов в диапазоне М 40-350 Да;

б - фрагмент хроматограммы по току ионов с М 225 Да;

в - фрагмент хроматограммы по току ионов с М 174 и 176 Да.

Рисунок 1

Библиография

- | | | |
|-----|---|------------------------------------|
| [1] | Технические условия
ТУ 25-11-1121-75 | Термометры комнатные типа
ТБ-37 |
| [2] | Технические условия
ТУ 16-531-299-78 | Шкаф сушильный типа СНОЛ |
| [3] | Технические условия
ТУ 51-40-80 | Гелий газообразный |

Ключевые слова: гексахлорбутадиен, проба, вода, метод хромато-масс-спектрометрии

Лист регистрации изменений

Порядковый номер изменения	Номер страницы				Номер регистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	изменённой	заменённой	новой	аннулированной			внесения изм.	введения изм.