
**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)**

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.24.539–
2022**

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ВОДЕ**

**Методика измерений методом высокoeffективной
жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим
детектированием**

Ростов-на-Дону
2022

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (руководитель разработки), В.Е. Котова, канд. хим. наук (ответственный исполнитель)

3 СОГЛАСОВАН:

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 30.12.2021;

- с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 20.01.2022

4 УТВЕРЖДЁН И ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 15.02.2022 № 56

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ».

Свидетельство об аттестации методики измерений № 539.RA.RU.311345–2022 от 07.03.2022

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации ФГБУ «НПО «Тайфун» 28.02.2022.

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА

РД 52.24.539–2022

Порядковый номер регистрации в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2022.42806

7 ВВЕДЁН ВПЕРВЫЕ

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2033 год.

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2022

Право тиражирования и реализации принадлежит ФГБУ «ГХИ»

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Требования к показателям точности измерений	3
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам	5
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства	5
4.2 Реактивы и материалы	8
5 Метод измерений	9
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды	10
7 Требования к квалификации операторов	10
8 Требования к условиям измерений	10
9 Подготовка к выполнению измерений	11
9.1 Отбор и хранение проб	11
9.2 Приготовление растворов и реактивов	11
9.3 Подготовка фильтра для очистки воздуха	14
9.4 Подготовка посуды	16
9.5 Приготовление градуировочных растворов ПАУ	16
9.6 Подготовка хроматографических колонок	19
9.7 Подготовка хроматографа	19
9.8 Установление градуировочной зависимости	21
9.9 Контроль стабильности градуировочной характеристики	21
10 Порядок выполнения измерений	22
10.1 Холостое измерение	22
10.2 Выполнение измерений	23
10.3 Определение степеней извлечения ПАУ	26
11 Обработка результатов измерений	26
11.1 Вычисление степеней извлечения	26
11.2 Расчёт массовой концентрации ПАУ	27
12 Оформление результатов измерений	27
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	28
13.1 Общие положения	28
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости	28
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок	29
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости	30
Приложение А (рекомендуемое) Очистка гексана	32

Приложение Б (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов нафталина, аценафтена, флуорена, фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, бензо[а]антрацена, хризена, бензо[б]флуорантена, бензо[к]флуорантена, бензо[а]пирена, дибензо[а, h]антрацена, бензо[g, h, i]перилена, индено[1, 2, 3-cd]пирена для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации ПАУ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.....	34
Библиография.....	40

Введение

Полициклические ароматические углеводороды являются одними из наиболее токсичных компонентов нефтепродуктов. Шестнадцать представителей этой группы: нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бензо[а]антрацен, хризен, бензо[б]флуорантен, бензо[к]флуорантен, бензо[а]пирен, дибензо[а, h]антрацен, бензо[g, h, i]перилен, индено[1,2,3-cd]пирен – включены в перечень особо опасных загрязняющих веществ, что объясняется мутагенными и канцерогенными свойствами.

Полициклические ароматические углеводороды распространены повсеместно, поскольку источниками их образования и поступления в объекты окружающей среды могут быть любые высокотемпературные процессы, возникающие как в природе (лесные пожары, вулканическая активность), так и за счёт антропогенных факторов (выбросы разных видов промышленности, включая сжигание топлива, а также транспортные выхлопы). Основным фактором поступления полициклических ароматических углеводородов в окружающую среду остаётся эмиссия нефтепродуктов по причине всё нарастающих объёмов добычи и потребления нефти и, как результат, сопутствующее этому процессу загрязнение.

Содержание полициклических ароматических углеводородов в различных объектах окружающей среды нормируется и подлежит контролю. Для некоторых полициклических ароматических углеводородов установлены предельно допустимые концентрации для разных типов вод: 10 мкг/дм³ для нафталина и 10 нг/дм³ для бензо[а]пирена в воде поверхностных водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования и 4 мкг/дм³ для нафталина в воде рыбохозяйственного значения. Более того, наиболее известному канцерогену – бензо[а]пирену – присвоен 1 класс опасности.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ **Методика измерений методом высокoeffективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием**

Дата введения – 2023–03–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации полициклических ароматических углеводородов (далее – ПАУ) в пробах воды в диапазоне от 5 до 500 нг/дм³ для нафталина; от 1,0 до 100 нг/дм³ для аценафтена, флуорена, фенантрена, пирена, бензо[а]антрацена, хризена, бензо[а]пирена и дибензо[а, h]антрацена; от 0,6 до 60 нг/дм³ для антрацена и бензо[к]флуорантена; от 7,0 до 700 нг/дм³ для флуорантена; от 3,5 до 350 нг/дм³ для бензо[б]флуорантена; от 1,5 до 150 нг/дм³ для бензо[g, h, i]перилена; от 10,0 до 1000 нг/дм³ для индено[1,2,3-cd]пирена методом высокoeffективной жидкостной хроматографии (далее – ВЭЖХ) со спектрофлуориметрическим детектированием.

Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

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

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 17.1.5.04–81 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. Технические условия

ГОСТ 2603–79 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3956–76 Силикагель технический. Технические условия

ГОСТ 4166–76 Реактивы. Натрий серноокислый. Технические условия

ГОСТ 4201–79 Реактивы. Натрий углекислый кислый. Технические условия

ГОСТ 4204–77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4220–75 Реактивы. Калий двуххромовокислый. Технические условия

ГОСТ 5556–81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

ГОСТ 6217–74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия

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

ГОСТ 14919–83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 19908–90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 20490–75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

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

ГОСТ 29169–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

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

ГОСТ OIML R 76-1–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

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

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

ГОСТ Р 58144–2018 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ Р 59024–2020 Вода. Общие требования к отбору проб

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

МИ 2881–2004 Рекомендация по метрологии. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

РД 52.24.454–2021 Массовая концентрация нефтяных компонентов в водах. Методика измерений ИК-фотометрическим и люминесцентным методами с использованием тонкослойной хроматографии

Примечание – При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных нормативных 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 (МИ) – по ежегодно издаваемому «Перечню нормативных документов в области метрологии», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года;

- нормативных документов Росгидромета – по РД 52.18.5 и ежегодно издаваемому информационному указателю нормативных документов, опубликованному по состоянию на 1 января текущего года;

Если ссылочный нормативный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться заменённым (изменённым) 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 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведённых в таблице 1.

По настоящему руководящему документу пределы обнаружения составляют:

0,2 нг/дм³ для антрацена, бензо[а]антрацена, бензо[к]флуорантена;

0,3 нг/дм³ для дибензо[а, h]антрацена;

0,4 нг/дм³ для аценафтена, хризена, бензо[а]пирена;

0,5 нг/дм³ для пирена, бензо[g, h, i]перилена;

0,7 нг/дм³ для флуорена;

1 нг/дм³ для фенантрена, флуорантена, бензо[b]флуорантена;

3 нг/дм³ для нафталина и индено[1,2,3-cd]пирена.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;

- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

Таблица 1 – Наименование измеряемого показателя, диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности $P=0,95$

Наименование ПАУ	Диапазон измерений массовых концентраций ПАУ X , нг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , нг/дм ³	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , нг/дм ³	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, нг/дм ³	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, нг/дм ³
Нафталин	От 5 до 500 включ.	$0,1 \cdot X + 0,3$	$0,20 \cdot X$	$0,16 \cdot X$	$0,41 \cdot X + 0,5$
Аценафтен	От 1,0 до 100 включ.	$0,1 \cdot X + 0,02$	$0,11 \cdot X + 0,11$	$0,16 \cdot X + 0,17$	$0,42 \cdot X + 0,2$
Флуорен	От 1,0 до 100 включ.	$0,1 \cdot X + 0,11$	$0,1 \cdot X + 0,13$	$0,076 \cdot X + 0,01$	$0,38 \cdot X + 0,1$
Фенантрен	от 1,0 до 100 включ.	$0,11 \cdot X + 0,17$	$0,11 \cdot X + 0,2$	$0,13 \cdot X$	$0,37 \cdot X + 0,2$
Антрацен	От 0,6 до 60,0 включ.	$0,09 \cdot X + 0,015$	$0,19 \cdot X + 0,05$	$0,18 \cdot X + 0,05$	$0,38 \cdot X + 0,2$
Флуорантен	От 7,0 до 700 включ.	$0,08 \cdot X + 0,8$	$0,1 \cdot X + 1$	$0,05 \cdot X + 0,6$	$0,25 \cdot X + 2$
Пирен	От 1,0 до 100 включ.	$0,03 \cdot X + 0,05$	$0,08 \cdot X + 0,1$	$0,1 \cdot X + 0,1$	$0,29 \cdot X + 0,2$
Бензо-[a]антрацен	От 1,0 до 100 включ.	$0,06 \cdot X + 0,05$	$0,16 \cdot X + 0,15$	$0,1 \cdot X + 0,05$	$0,36 \cdot X + 0,35$
Хризен	От 1,0 до 100 включ.	$0,05 \cdot X + 0,06$	$0,14 \cdot X + 0,15$	$0,1 \cdot X$	$0,3 \cdot X + 0,3$
Бензо-[b]флуорантен	От 3,5 до 350 включ.	$0,05 \cdot X + 0,14$	$0,13 \cdot X + 0,3$	$0,13 \cdot X + 0,3$	$0,32 \cdot X + 0,7$
Бензо-[k]флуорантен	От 0,6 до 60 включ.	$0,06 \cdot X + 0,05$	$0,14 \cdot X + 0,1$	$0,07 \cdot X + 0,05$	$0,3 \cdot X + 0,2$
Бензо-[a]пирен	От 1,0 до 100 включ.	$0,08 \cdot X$	$0,15 \cdot X + 0,08$	$0,05 \cdot X + 0,05$	$0,33 \cdot X + 0,2$
Дибензо-[a,h]антрацен	От 1,0 до 100 включ.	$0,08 \cdot X + 0,03$	$0,14 \cdot X + 0,1$	$0,12 \cdot X$	$0,31 \cdot X + 0,15$
Бензо-[g,h,i]перилен	От 1,5 до 150 включ.	$0,09 \cdot X + 0,08$	$0,13 \cdot X + 0,18$	$0,1 \cdot X$	$0,32 \cdot X + 0,35$
Индено-[1,2,3-cd]-пирен	От 10,0 до 1000 включ.	$0,07 \cdot X + 0,6$	$0,13 \cdot X + 0,6$	$0,11 \cdot X + 0,4$	$0,3 \cdot X + 1,5$

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

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Хроматограф жидкостный Agilent модели 1260 Infinity LC с флуориметрическим детектором (с пределом детектирования по антрацену в ацетонитриле не менее $1 \cdot 10^{-12}$ г/см³) с аналитической колонкой ZORBAX Eclipse PAK (длиной 250 мм, диаметром 3,0 мм, размером зерна фазы 5 мкм) и предколонкой ZORBAX Eclipse PAK (длиной 12,5 мм, диаметром 4,6 мм, размером зерна фазы 5 мкм) или другого типа аналогичный по характеристикам отечественного или зарубежного производства.

4.1.2 Государственный стандартный образец состава раствора бензо[а]пирена в ацетонитриле ГСО 10833–2016 (далее – ГСО) или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 2 %.

Государственный стандартный образец состава раствора антрацена в ацетонитриле ГСО 8749–2006 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 2 %.

Набор стандартных образцов предприятия (далее – СОП) состава растворов в ацетонитриле: антрацена (СОП 0102-03) с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5 %, аценафтена (СОП 0103-03) с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5 %, бензо[а]антрацена (СОП 0105-03) с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5 %, бензо[а]пирена (СОП 0106-03) с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5 %, бензо[б]флуорантена (СОП 0115-03) с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5 %, бензо[к]флуорантена (СОП 0116-03) с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5 %, бензо[g,h,i]перилена (СОП 0117-03) с относительной погрешностью аттестованного значения не более 10 %, дибензо[а,h]антрацена (СОП 0108-03) с относительной погрешностью аттестованного значения не более 10 %, нафталина (СОП 0109-03) с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5 %, пирена (СОП 0110-03) с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5 %, фенантрена (СОП 0111-03) с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5 %, флуорантена (СОП 0112-03) с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5 %, флуорена (СОП 0113-03) с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5 %, хризена (СОП 0114-03) с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5 %.

4.1.3 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

4.1.4 Весы неавтоматического действия (лабораторные) высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г или 0,01 г.

4.1.5 Электродуховка лабораторная SNOL 8,2/1100 или высокотемпературная (муфельная) печь любого типа, обеспечивающая температуру (600 ± 10) °C.

4.1.6 Низкотемпературная лабораторная электродуховка SNOL 67/350 или сушильный шкаф любого типа общелабораторного назначения, обеспечивающие температуру (160 ± 5) °C.

4.1.7 Микрошприцы компании «Agilent», «Hamilton» вместимостью: 50 мм³ – 1 шт., 100 мм³ – 1 шт., 500 мм³ – 1 шт.

4.1.8 Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 1770, вместимостью: 10 см³ – 8 шт., 50 см³ – 1 шт., 100 см³ – 15 шт.

4.1.9 Колбы конические типа Кн исполнения 1 по ГОСТ 25336, вместимостью 100 см³ – 20 шт.

4.1.10 Пипетки градуированные 2-го класса точности, типа 1 и 3, исполнения 1 или 2 по ГОСТ 29227, вместимостью: 1 см³ – 8 шт., 2 см³ – 3 шт.

4.1.11 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770, вместимостью: 10 см³ – 2 шт., 25 см³ – 2 шт., 50 см³ – 2 шт., 100 см³ – 1 шт., 1000 см³ – 1 шт.

4.1.12 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 1770, вместимостью 10 см³ – 2 шт.

4.1.13 Установка для перегонки растворителей из стекла группы ТС (круглодонная колба типа К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³, дефлегматор длиной 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1, с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ исполнения 1, длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ, с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336, термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23 длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °C до 100 °C, цена деления шкалы – 0,5 °C по [1].

4.1.14 Стаканы типа Н исполнения 1 по ГОСТ 25336, вместимостью: 50 см³ – 1 шт., 100 см³ – 3 шт., 1000 см³ – 5 шт.

4.1.15 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336, диаметром 36 мм – 25 шт.

4.1.16 Воронки делительные типа ВД исполнения 3 по ГОСТ 25336, вместимостью 1000 см³ – 5 шт.

4.1.17 Колонка хроматографическая (длиной 180 мм, диаметром 4 мм).

4.1.18 Пробирки градуированные исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 14/23 и стеклянными пробками по ГОСТ 1770, вместимостью 5 см^3 – 30 шт. или виалы с завинчивающимися пробками, имеющими тефлоновые прокладки, вместимостью 2 см^3 – 20 шт.

4.1.19 Чашка выпарительная номер 5 или 6 по ГОСТ 9147.

4.1.20 Система получения воды для лабораторного анализа степени чистоты 1 или 2 по ГОСТ Р 52501 с использованием ионообменных смол любого типа (например, фирмы Merck Millipore «Simplicity» или аналог) или стакан типа ВН (или колба типа П) по ГОСТ 19908, вместимостью 1000 см^3 (из прозрачного кварцевого стекла) и УФ-облучатель кварцевый любого типа, и установка для перегонки дистиллированной воды из стекла группы ТС (плоскодонная колба типа П исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 2000 см^3 , насадка типа Н1, с взаимозаменяемыми конусами 29/32-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ исполнения 1, длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ, с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336.

4.1.21 Пробирки конические исполнения 1 по ГОСТ 1770, вместимостью 10 см^3 – 20 шт.

4.1.22 Ложечки стеклянные или шпатели металлические – 15 шт.

4.1.23 Аппарат Сокслета из стекла группы ТС: круглодонная колба типа К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см^3 , насадка для экстрагирования типа НЭТ, вместимостью 250 см^3 , холодильник типа ХШ исполнения 2, длиной кожуха 250 мм с взаимозаменяемым конусом керна 45/40 по ГОСТ 25336.

4.1.24 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336: типа СВ-14/8 – 15 шт., типа СВ-34/12 – 2 шт.

4.1.25 Стаканчик для взвешивания (бюкс) типа СН-85/15 по ГОСТ 25336.

4.1.26 Колбонагреватель любого типа.

4.1.27 Пипетки Пастера по [2] – 20 шт.

4.1.28 Шарики стеклянные диаметром 7 мм – 3 шт.

4.1.29 Эксикатор исполнения 2 по ГОСТ 25336, диаметром корпуса 190 мм.

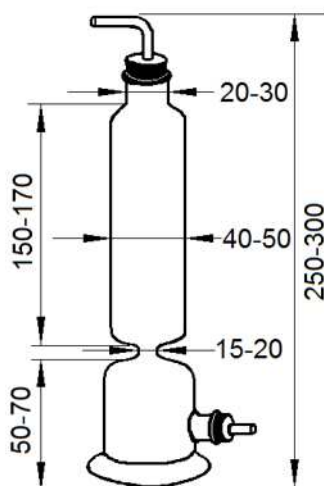
4.1.30 Микрокомпрессор аквариумный любого типа.

4.1.31 Колонки для сушки газов (рисунок 1) – 3 шт.

4.1.32 Фарфоровый стакан номер 7 по ГОСТ 9147.

4.1.33 Холодильник бытовой.

4.1.34 Посуда стеклянная с притёртыми или пластиковыми пробками, обёрнутыми алюминиевой фольгой и двойным слоем тефлоновой плёнки (в том числе из тёмного стекла) для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5; 1 дм^3 .



Размеры даны в миллиметрах
Рисунок 1 – Колонка для сушки газов

4.1.35 Центрифуга настольная ОПН-3 или аналогичная со скоростью вращения до 3000 об/мин.

4.1.36 Вакуумный насос любого типа или водоструйный насос по ГОСТ 25336.

4.1.37 Электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919.

4.1.38 Ультразвуковая ванна с рабочей частотой $(35 \pm 3,5)$ кГц.

4.1.39 Перемешивающее устройство ПЭ 8100 с турбинной фторопластовой мешалкой или аналогичное со скоростью вращения до 2000 об/мин, шейкер орбитальный LOIP LS-110 или шейкер лабораторный ПЭ-6410 или аналогичные со скоростью колебаний до 200 об/мин (дополнительная позиция для автоматической экстракции).

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведённых в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Индивидуальные образцы ПАУ импортного производства с массовой долей основного вещества не менее 97 % (при отсутствии ГСО и СОП): нафталин (Supelco кат. номер LB83148); аценафтен (Supelco кат. номер LB92916); флуорен (Supelco кат. номер LB89630); фенантрен (Supelco кат. номер LB92396); антрацен (Supelco кат. номер LB96710); флуорантен (Supelco кат. номер LB99099); пирен (Supelco кат. номер LB70761); бензо[а]антрацен (Supelco кат. номер LB94795); хризен (Supelco кат. номер LB96893); бензо[б]флуорантен (Supelco кат. номер LB96148); бензо[к]флуорантен (Supelco кат. номер LC01463); бензо[а]пирен (Supelco кат. номер LC00512); индено[1,2,3-сd]пирен (Supelco кат. номер LC00516);

дибензо[а,һ]антрацен (Supelco кат. номер LB95683); бензо[ɡ,һ,і]перилен (Supelco кат. номер LB92103).

4.2.2 н-Гексан (гексан) марки «Криохром» по [3], ос.ч. сорт 1 или н-гексан по [4], х.ч.

4.2.3 Ацетон по ГОСТ 2603, ч.д.а.

4.2.4 Метилен хлористый (метиленхлорид) по [5], х.ч.

4.2.5 Изооктан импортного производства (Sigma-Aldrich кат. номер 360597) с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

4.2.6 Ацетонитрил по [6], ос.ч. сорт 0.

4.2.7 Кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч.

4.2.8 Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, ч.д.а.

4.2.9 Калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220, ч.

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

4.2.11 Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» диаметром 7 мм по [7] или стеклянная вата любого типа.

4.2.12 Силикагель с фракционным составом от 160 до 315 мкм (например, производства Sigma-Aldrich кат. номер 236799 или марки КСК производства ИМИД по [8]).

4.2.13 Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217.

4.2.14 Силикагель КСКГ по ГОСТ 3956.

4.2.15 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

4.2.16 Трубка Ф-4Д фторопластовая с внутренним диаметром от 4 до 5 мм.

4.2.17 Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром от 5 до 6 мм.

4.2.18 Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556.

4.2.19 Кальций хлорид (кальций хлористый) обезвоженный по [9], ч (для эксикатора).

4.2.20 Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат натрия) по ГОСТ 4201, ч.д.а.

4.2.21 Универсальная индикаторная бумага (рН от 0 до 12) по [10].

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

5 Метод измерений

Определение основано на извлечении ПАУ из воды смесью растворителей, выделении фракции ПАУ с помощью колоночной хроматографии и их количественном определении методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектором.

Качественную идентификацию ПАУ осуществляют по временам удерживания при сравнении хроматограмм градуировочного образца и пробы воды.

Количественный расчёт массовой концентрации ПАУ в экстракте проводят по площади хроматографических пиков соответствующих веществ на хроматограммах пробы воды методом внешнего стандарта.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации ПАУ в пробах воды соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 1, 2, 3, 4-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. Оператор, выполняющий измерения, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с ПАУ и их канцерогенных свойствах.

6.5 Оператор, выполняющий измерения на хроматографе, должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием.

6.6 Градуировочные растворы и экстракты ПАУ, а также сливы органических растворителей собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам.

6.7 Дополнительные требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим или средним профессиональным образованием, имеющих стаж работы в лаборатории не менее 2 лет, владеющих техникой хроматографического метода анализа и освоивших методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °C 22 ± 5 ;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) от 84,0 до 106,7
(от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °C, %, не более 80.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор проб воды для выполнения измерений массовой концентрации ПАУ производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 59024 с помощью стеклянного батометра или другого пробоотборного устройства в зависимости от задач исследования. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 59024. Из пробоотборного устройства пробу воды без фильтрования переносят в стеклянные ёмкости (бутыли) вместимостью 1 дм³, закрывают тефлоновой плёнкой (или алюминиевой фольгой) и пластиковыми пробками. Применение пластиковой посуды и резиновых пробок не допускается. Пробу для определения ПАУ помещают в отдельную посуду и используют полностью (без отбора аликвот из неё). Объём пробы должен составлять 1 дм³.

9.1.2 Пробы воды хранят не более 7 сут в холодильнике.

9.1.3 Экстракты из воды хранят только в стеклянной посуде со стеклянными пробками (или с завинчивающейся пробкой, имеющей тефлоновую прокладку) в темноте при температуре не выше плюс 5 °С не более 7 сут.

9.1.4 Сконцентрированные экстракты хранят в плотно закрытой стеклянной посуде (или в стеклянных виалах с завинчивающейся пробкой, имеющей тефлоновую прокладку) при температуре не выше плюс 5 °С не более 14 сут.

9.1.5 Экстракты, полученные после разделения методом колоночной хроматографии, хранят в стеклянных виалах, плотно закрытых завинчивающейся пробкой с тефлоновой прокладкой, при температуре не выше плюс 5 °С не более 7 сут.

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Подготовка гексана

9.2.1.1 Собирают установку по 4.1.13 и проводят очистку растворителя двукратной перегонкой.

При использовании гексана марки «Криохром» его дополнительную очистку не проводят. Допускается применять для работы гексан квалификации «х.ч.». В этом случае его очищают двукратной перегонкой, отбирая фракцию с температурой кипения от 68,5 °С до 69,0 °С. При перегонке отбрасывают первые порции растворителя объёмом 50 см³.

Очищенный гексан хранят в стеклянной посуде, плотно закрытой винтовой крышкой с тефлоновой плёнкой или алюминиевой фольгой под пластиковым вкладышем, при комнатной температуре не более 6 мес.

9.2.1.2 Перед использованием дважды перегнанного гексана проверяют степень его очистки. Для этого 40 см³ гексана концентрируют порциями (заполняя испарительную колбу не более чем на 2/3) в ротационном испарителе при температуре водяной бани 40 °С до объёма примерно 1 см³. Затем упаренный гексан переносят в градуированную пробирку вместимостью 5 см³. Концентрируют до едва заметных следов (не до сухого состояния) гексана потоком воздуха (с помощью микрокомпрессора) в водяной бане при 45 °С. Далее проводят замену растворителя, добавляя в пробирку с упаренным гексаном 1 см³ ацетонитрила.

Допускается концентрирование гексана непосредственно в градуированной пробирке вместимостью 5 см³. Упаривают 40 см³ гексана порциями до едва заметных следов в водяной бане при 45 °С, отдувая азотом или очищенным воздухом (в соответствии с 9.3). Проводят замену растворителя, добавляя в пробирку с упаренным гексаном 1 см³ ацетонитрила. Далее вводят в хроматограф аликвоту полученного ацетонитрила. При отсутствии пиков, совпадающих по времени удерживания с определяемыми ПАУ, очищенный гексан может быть использован для анализа. В случае присутствия пиков, совпадающих по времени удерживания с определяемыми ПАУ, проводят повторную перегонку гексана.

9.2.1.3 Если при повторной проверке полученного гексана по-прежнему присутствуют мешающие определению пики, проводят очистку в соответствии с приложением А, или заменяют данную партию растворителя.

9.2.2 Подготовка ацетона

9.2.2.1 Собирают установку (4.1.13) и проводят очистку растворителя двукратной перегонкой.

Очистку ацетона выполняют двукратной перегонкой, отбирая фракцию с температурой кипения от 56,0 °С до 56,5 °С.

9.2.2.2 Степень очистки дважды перегнанного ацетона перед использованием проверяют, упаривая 15 см³ по 9.2.1.2.

9.2.3 Подготовка метиленхлорида

9.2.3.1 Собирают установку (4.1.13) и проводят очистку растворителя двукратной перегонкой.

Очистку метиленхлорида выполняют двукратной перегонкой, отбирая фракцию с температурой кипения от 40,0 °С до 40,5 °С.

9.2.3.2 Степень очистки дважды перегнанного метиленхлорида проверяют, упаривая 20 см³ по 9.2.1.2, но при нагревании водяной бани до температуры 35 °С.

9.2.4 Получение очищенной воды

Собирают установку (4.1.20), не подсоединяя холодильник типа ХПТ. В плоскодонную колбу помещают 2000 см³ дистиллированной воды, добавляют 1,0 г перманганата калия и 2 см³ концентрированной серной кислоты. Колбу устанавливают на электроплитку, кипятят в течение 30 мин без холодильника, затем подсоединяют холодильник типа ХПТ и перегоняют воду, отбрасывая первые 50 см³.

Очищенную воду используют для холостого измерения по 10.1 и хранят в плотно закрытой склянке с пластиковой пробкой и вкладышем из тефлоновой плёнки в течение 3 сут.

Допустимо проводить обработку дистиллированной воды с использованием систем очистки воды (4.1.20) в соответствии с инструкцией по их эксплуатации. Для этих целей УФ-облучение не обязательно.

9.2.5 Получение воды для подвижной фазы ВЭЖХ анализа

Дистиллированную воду перегоняют аналогичным способом, описанным в 9.2.4, но без добавления перманганата калия и концентрированной серной кислоты. Полученную бидистиллированную воду объёмом около 500 см³ помещают в стакан или колбу из кварцевого стекла и проводят её обработку с помощью УФ-облучателя в течение 30 мин, расположив стакан максимально близко к источнику излучения. Подготовленную таким образом бидистиллированную воду используют в составе элюента в качестве подвижной фазы для ВЭЖХ анализа по 9.7.

Допустимо проводить обработку дистиллированной воды с использованием систем очистки воды с УФ-облучением (4.1.20) в соответствии с инструкцией по их эксплуатации.

9.2.6 Силикагель

Помещают 10 г силикагеля (4.2.12) в свёрнутую цилиндром фильтровальную бумагу (в виде «стакана» с подвёрнутым у дна краем), промывают в аппарате Сокслета, добавив 250 см³ метиленхлорида, в течение не менее 6 ч со скоростью от 4 до 6 циклов в час. После охлаждения силикагель вынимают, помещают в два стакана типа Н вместимостью 100 см³ слоем высотой не более 2 см и просушивают на воздухе. Далее выдерживают стаканы с силикагелем в сушильном шкафу при температуре (160±5) °С не менее 4 ч. Хранят в склянке с притёртой пробкой в эксикаторе с хлоридом кальция не более 5 сут.

Перед применением силикагель слоем около 1 см насыпают в стакан типа Н вместимостью 50 см³, заливают гексаном таким образом, чтобы над силикагелем был слой гексана в 1 см, и обрабатывают в

ультразвуковой ванне не менее 10 мин. Используют в течение рабочего дня. Оставшийся неизрасходованным силикагель подвергают повторной очистке в аппарате Сокслета.

9.2.7 Сульфат натрия безводный

Прокаливают сульфат натрия в фарфоровой чашке слоем не более 3 см в муфельной печи при температуре $(600 \pm 10)^\circ\text{C}$ не менее 6 ч. Прокалённый сульфат натрия хранят в склянке с притёртой пробкой не более 3 мес.

9.2.8 Подготовка фильтров

9.2.8.1 Бумажные фильтры промывают в аппарате Сокслета с 250 см^3 метиленхлорида не менее 6 ч со скоростью от 4 до 6 циклов в час, высушивают в сушильном шкафу при 70°C , хранят в бюксе (или склянке с широким горлом и притёртой пробкой) не более 6 мес. Используют для удерживания слоя прокалённого сульфата натрия при обезвоживании экстрактов, полученных по 10.2.1.

9.2.8.2 Для этой цели допустимо применение стеклянной ваты. Стеклянную вату вымачивают в дистиллированной воде в течение 1 сут, затем воду сливают и заливают концентрированной серной кислотой, выдерживают в течение не менее 2 ч. Сливают кислоту и добавляют порцию свежей концентрированной серной кислоты, оставляют на 1 ч, кислоту сливают. Промывают стекловату водопроводной водой не менее 15 раз, затем дистиллированной – не менее 10 раз. Высушивают в сушильном шкафу при температуре 200°C не менее 4 ч. Хранят вату в бюксе или склянке с притёртой пробкой в течение 1 года.

9.3 Подготовка фильтра для очистки воздуха

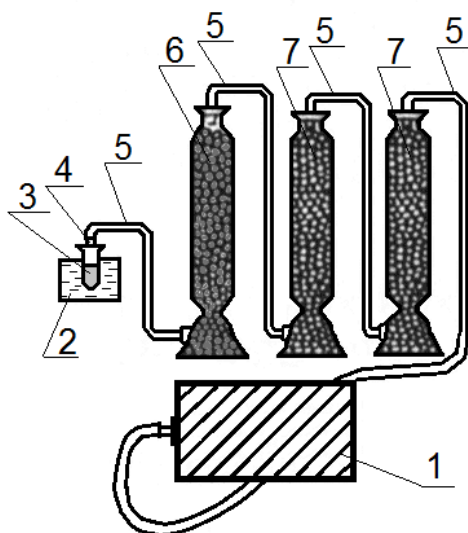
9.3.1 Перед хроматографическим разделением экстракты упаривают до необходимого объёма с помощью отдувки очищенным воздухом, который получают пропусканием через предварительно подготовленные сорбенты – силикагель и активный уголь.

9.3.2 Силикагель (4.2.14) прокаливают в сушильном шкафу при 160°C не менее 4 ч и охлаждают в эксикаторе. Далее его засыпают в поглотительные склянки и собирают установку для упаривания экстрактов. В качестве фильтра силикагель используют не более 1 мес. Описанным способом также проводят регенерацию использованного силикагеля. Прокалённый силикагель хранят в стеклянной посуде с притёртой пробкой не более 2 мес.

9.3.3 Уголь активный (4.2.13) прокаливают в сушильном шкафу при температуре 200°C не менее 6 ч и охлаждают в эксикаторе. Далее его

засыпают в поглотительные склянки и используют не более 6 мес. Аналогичным образом проводят регенерацию использованного активного угля. Срок хранения прокалённого активного угля в плотно закрытой стеклянной посуде с притёртой пробкой не ограничен.

9.3.4 Собирают установку, изображенную на рисунке 2.



1 – микрокомпрессор; 2 – водяная баня; 3 – градуированная пробирка с экстрактом; 4 – пипетка Пастера; 5 – силиконовая трубка; 6 – колонка для сушки газов, наполненная активным углем; 7 – колонка для сушки газов, наполненная силикагелем

Рисунок 2 – Установка для очистки воздуха

В качестве фильтра для пропускания воздуха применяют колонки для сушки газов, заполненные силикагелем и активным углём. Используют 3 колонки. Входные отростки колонок заполняют медицинской ватой. Затем в две колонки поз. 7 засыпают силикагель, в одну поз. 6 – активный уголь. Колонки заполняют сорбентом таким образом, чтобы его уровень не доходил до выходного отростка примерно на 2 см. Оставшуюся незаполненной выходную часть колонки заполняют медицинской ватой. Колонки соединяют силиконовыми трубками поз. 5, прикрепляя трубку к выходному отростку первой колонки и входному отростку второй. Последовательно соединяют две колонки с силикагелем, затем с активным углём. После этого входной отросток первой колонки с силикагелем соединяют с аквариумным микрокомпрессором поз. 1. В трубку, присоединенную к выходному отростку третьей колонки с активным углём поз. 6, вставляют пипетку Пастера поз. 4. Выходящий из системы очищенный воздух используют для упаривания экстрактов. Градуированную пробирку с экстрактом поз. 3 помещают в водяную баню поз. 2, пипетку Пастера устанавливают над уровнем экстракта на расстоянии не менее 1 см.

9.4 Подготовка посуды

9.4.1 Приготовление хромовой смеси

Для приготовления хромовой смеси в фарфоровый стакан вместимостью 1000 см³ помещают 60 г дихромата калия, 100 см³ дистиллированной воды. Смесь в стакане нагревают на электроплитке, не доводя до кипения, затем снимают с электроплитки и осторожно приливают небольшими порциями, перемешивая, 1 дм³ концентрированной серной кислоты. Хромовую смесь хранят в плотно закрытой стеклянной посуде. Срок хранения не ограничен.

9.4.2 Обработка посуды

Промытую водопроводной водой посуду омывают небольшим количеством хромовой смеси, стараясь покрыть всю внутреннюю поверхность делительных воронок, стаканов, колб, виал, пробирок, пипеток. Краны и шлифы делительных воронок должны быть особо тщательно обработаны хромовой смесью. Если после обработки цвет хромовой смеси изменился на зелёный, посуду промывают водопроводной водой и обработку хромовой смесью повторяют до прекращения изменения её цвета. После обработки посуды хромовой смесью, её выдерживают не менее 30 мин, затем многократно (не менее пяти раз) промывают водопроводной водой и не менее трёх раз ополаскивают очищенной водой по 9.2.4.

Перед использованием посуда для измерений должна выдерживаться в сушильном шкафу при температуре не менее 200 °С в течение 2 ч. Мерная посуда, колбы и виалы, используемые для приготовления и хранения градуировочных растворов ПАУ, а также экстрактов проб воды, промывают ацетоном и гексаном, горячей водой, затем обрабатывают хромовой смесью. Перед непосредственным использованием делительные воронки тщательно ополаскивают очищенной водой по 9.2.4. Для холостого опыта целесообразно использовать индивидуальный набор посуды, который не применяют при анализе проб воды. Чистую посуду хранят в закрытом виде.

9.5 Приготовление градуировочных растворов ПАУ

9.5.1 Градуировочные растворы ПАУ (кроме индено[1,2,3-cd]пирена) готовят из ГСО или СОП в соответствии с инструкцией по их применению для получения необходимых концентраций, используя в качестве растворителя ацетонитрил. При отсутствии ГСО и СОП допускается приготовление градуировочных растворов из

аттестованных растворов, методика приготовления которых приведена в приложении Б. Аттестованный раствор индено[1,2,3-*cd*]пирена готовят согласно приложению Б. Растворы используют для приготовления градуировочных образцов, в качестве добавок в пробы воды и при определении коэффициентов пересчёта.

Так как чувствительность детектора к разным ПАУ неодинакова, рекомендуется готовить такие растворы смеси ПАУ, в которых соотношение их массовых концентраций будет аналогично приведённому в таблице 2.

9.5.2 Для приготовления основного раствора ПАУ вскрывают ампулы стандартных образцов соответствующих растворов веществ и переносят их содержимое в градуированные пробирки или плотно закрывающиеся флаконы. Отбирают необходимый объём каждого раствора с помощью градуированной пипетки (для отбора раствора флуорантена) и микрошприцев, переносят их в мерную колбу вместимостью 10 см³, куда предварительно добавлен 1 см³ ацетонитрила. Готовят смесь только тех веществ, которые будут определяться при анализе. После внесения всех растворов доводят объём раствора до метки на колбе ацетонитрилом и тщательно перемешивают.

Концентрации ПАУ на примере использования СОП, отбираемые объёмы для приготовления основного раствора, а также полученные массовые концентрации ПАУ представлены в таблице 2. Если концентрации ПАУ в стандартных образцах не равны точно приведённым в таблице 2 значениям, рассчитывают массовые концентрации в основном растворе в соответствии с концентрациями конкретных образцов.

Таблица 2 – Приготовление основного раствора смеси ПАУ

Наименование ПАУ	Концентрация ПАУ в СОП, мкг/см ³	Отбираемый объём СОП, см ³	Концентрация основного раствора, мкг/см ³
Нафталин	200	0,5	10
Аценафтен	200	0,1	2
Флуорен	200	0,1	2
Фенантрен	200	0,1	2
Антрацен	200	0,05	1
Флуорантен	200	0,75	15
Пирен	200	0,1	2
Бензо[<i>a</i>]антрацен	200	0,1	2
Хризен	200	0,1	2
Бензо[<i>b</i>]флуорантен	200	0,35	7
Бензо[<i>k</i>]флуорантен	200	0,06	1,2
Бензо[<i>a</i>]пирен	200	0,1	2
Дибензо[<i>a,h</i>]антрацен	100	0,2	2
Бензо[<i>g,h,i</i>]перилен	100	0,3	3
Индено[1,2,3- <i>cd</i>]пирен	500	0,4	20

Раствор хранят в плотно закрытой стеклянной посуде в морозильной камере не более 6 мес.

9.5.3 Градуировочные растворы № 1 и № 2 смеси ПАУ готовят в мерных колбах вместимостью 10 см³, отмеряя градуированными пипетками вместимостью 1 см³ соответственно 1,00 и 0,25 см³ основного раствора. Объёмы смесей доводят ацетонитрилом до метки на колбе.

Растворы хранят в плотно закрытой стеклянной посуде в морозильной камере холодильника (с целью сведения к минимуму испарения растворителя) не более 3 мес.

9.5.4 Градуировочные растворы № 3 и № 4 смеси ПАУ готовят в мерных колбах вместимостью 10 см³, отмеряя градуированными пипетками по 1,00 см³ градуировочного раствора № 1 и градуировочного раствора № 2 соответственно. Объёмы смесей доводят ацетонитрилом до метки на колбе.

Растворы хранят в плотно закрытой стеклянной посуде в морозильной камере холодильника (с целью сведения к минимуму испарения растворителя) не более 1 мес.

9.5.5 Градуировочные растворы № 5 и № 6 смеси ПАУ готовят в мерных колбах вместимостью 10 см³, отмеряя шприцами вместимостью 500 и 100 мм³ соответственно 0,5 и 0,1 см³ градуировочного раствора № 3. Объёмы смесей доводят ацетонитрилом до метки на колбе.

Приписываемое каждому ПАУ значение концентрации в смеси указано в таблице 3.

Таблица 3 – Концентрации ПАУ в градуировочных растворах

Наименование ПАУ	Концентрации ПАУ, нг/см ³ , по номерам градуировочных растворов					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Нафталин	1000	250	100	25	5	1
Аценафтен	200	50	20	5	1	0,2
Флуорен	200	50	20	5	1	0,2
Фенантрен	200	50	20	5	1	0,2
Антрацен	100	25	10	2,5	0,5	0,1
Флуорантен	1500	375	150	37,5	7,5	1,5
Пирен	200	50	20	5	1	0,2
Бензо[а]антрацен	200	50	20	5	1	0,2
Хризен	200	50	20	5	1	0,2
Бензо[б]флуорантен	700	175	70	17,5	3,5	0,7
Бензо[к]флуорантен	120	30	12	3	0,6	0,12
Бензо[а]пирен	200	50	20	5	1	0,2
Дибензо[а, h]антрацен	200	50	20	5	1	0,2
Бензо[g, h, i]перилен	300	75	30	7,5	1,5	0,3
Индено[1,2,3-сd]пирен	2000	500	200	50	10	2

Растворы хранят в плотно закрытой стеклянной посуде в морозильной камере холодильника (с целью сведения к минимуму испарения растворителя) не более 14 сут.

Погрешности приготовления градуировочных растворов не превышают 6 % (при использовании стандартных образцов и аттестованных растворов веществ с относительной погрешностью аттестованного значения массовой концентрации ПАУ не более 5 %).

9.6 Подготовка хроматографических колонок

ВЭЖХ колонки (аналитические) и предколонки (при наличии) готовят к работе и промывают в соответствии с рекомендациями производителя в прилагаемом паспорте.

9.7 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

Для приготовления подвижной фазы используют воду, полученную по 9.2.5.

Устанавливают следующий режим работы хроматографа:

- объём вводимой микрошприцем аликвоты, мм³50;
- объём петли-дозатора, мм³20;
- время анализа, мин.....25;
- температура термостата колонки, °С.....30;
- скорость потока подвижной фазы, см³/мин.....0,85;
- коэффициент фотоэлектронного умножителя (ФЭУ).....10;
- режим градиентного элюирования (линейного изменения состава подвижной фазы) приведён в таблице 4;
- режим спектрофлуориметрического детектирования (для получения максимального аналитического сигнала) приведён в таблице 5.

Таблица 4 – Режим градиентного элюирования

Время, мин	Объёмная доля воды, %	Объёмная доля ацетонитрила, %
0	55	45
15,0	0	100
20,5	0	100
25,0	60	40

Примечание – Между вводами аликвот экстрактов проб при хроматографировании в указанных условиях допускается с целью экономии растворителей, входящих в состав подвижной фазы, снижать скорость потока подвижной фазы до 0,1 см³/мин и объёмную долю ацетонитрила до 40 %.

Таблица 5 – Режим спектрофлуориметрического детектирования и переключения длин волн возбуждения E_x и эмиссии E_m

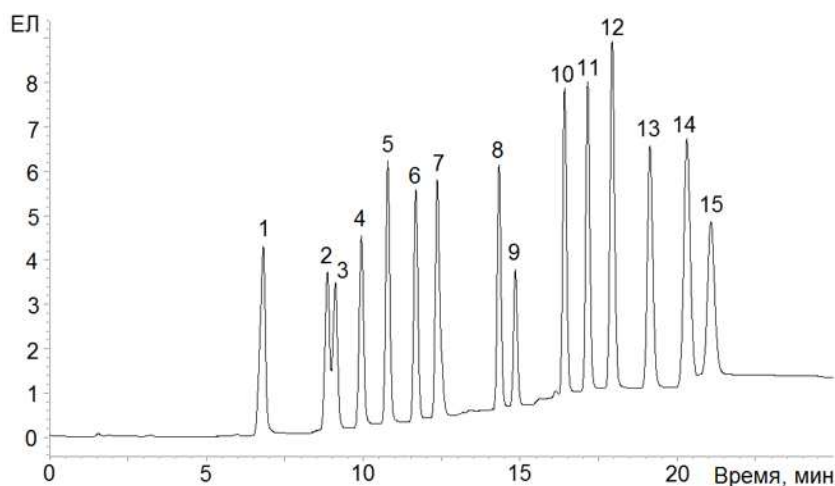
Время, мин	E_x , нм	E_m , нм	Регистрируемое соединение
0	270	340	Нафталин
7,5	280	330	Аценафтен; флуорен
9,5	250	363	Фенантрен
10,6	250	405	Антрацен
11,3	250	460	Флуорантен
12,2	265	380	Пирен
14,2	270	400	Бензо[а]антрацен; хризен
16,0	290	420	Бензо[б]флуорантен Бензо[к]флуорантен
17,8	270	415	Бензо[а]пирен
19,0	290	400	Дибензо[а, h]антрацен
20,5	290	420	Бензо[г, h, i]перилен
21,5	250	495	Индено[1,2,3-сd]пирен

Допускается использование других времён переключения, подобранных самостоятельно при анализе растворов индивидуальных ПАУ. Для этого проводят поочередно хроматографический анализ каждого раствора индивидуального ПАУ с использованием длин волн возбуждения и эмиссии из приведённых в таблице 5. Затем подбирают режим регистрации таким образом, чтобы времена переключения длин волн возбуждения и эмиссии не совпадали с началом или окончанием элюирования конкретного ПАУ, включая восходящую и нисходящую ветвь хроматографических пиков. Корректировку или уточнение времён переключения длин волн проводят аналогичным образом.

Через 30 мин после задания режима работы хроматографа записывают хроматограмму растворителя. При отсутствии мешающих определению посторонних пиков вводят градуировочный раствор № 4 смеси ПАУ и проверяют эффективность хроматографического разделения пиков и стабильность градуировочной характеристики в соответствии с 9.9. При искажении сигнала на хроматограмме (появлении скачков) необходимо корректировать времена переключения длин волн возбуждения и эмиссии для наилучшего разделения конкретной смеси ПАУ, применяя для этого растворы индивидуальных веществ и их смесь.

Примечание – При работе с жидкостными хроматографами следует учитывать большое влияние температуры окружающей среды на стабильность времён удерживания определяемых соединений. Следует проводить хроматографический анализ при постоянной температуре в помещении (и с применением термостатов колонок). Также необходимо избегать попадания на хроматограф прямых солнечных лучей.

На рисунке 3 представлена хроматограмма градуировочного раствора смеси ПАУ, полученная при оптимальных режимах работы хроматографа.



- 1 – нафталин; 2 – аценафтен; 3 – флуорен; 4 – фенантрен; 5 – антрацен;
 6 – флуорантен; 7 – пирен; 8 – бензо[а]антрацен; 9 – хризен;
 10 – бензо[б]флуорантен; 11 – бензо[к]флуорантен; 12 – бензо[а]пирен;
 13 – дибензо[а, h]антрацен; 14 – бензо[g, h, i]перилен;
 15 – индено[1, 2, 3-сd]пирен

Рисунок 3 – Хроматограмма градуировочного раствора смеси ПАУ при оптимальных условиях измерения методом ВЭЖХ

9.8 Установление градуировочной зависимости

Для построения градуировочной зависимости используют растворы, приготовленные в соответствии с 9.5. Градуировочные образцы анализируют в порядке возрастания массовой концентрации ПАУ, ввод каждого образца проводят не менее трёх раз. По хроматограммам после интегрирования и корректировки (при необходимости) измеряют аналитический сигнал (площадь пиков). Затем строят графики зависимости по средним арифметическим значениям аналитического сигнала (ось ординат) от массовой концентрации ПАУ в образце (ось абсцисс). Коэффициент линейной корреляции градуировочной характеристики для каждого определяемого ПАУ должен быть не менее 0,98.

Градуировку проводят не реже одного раза в 6 мес, а также при смене хроматографической колонки или после ремонта оборудования.

9.9 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Перед каждой серией измерений проводят проверку работоспособности хроматографической системы и контроль стабильности градуировочной характеристики не менее чем по двум градуировочным растворам (в соответствии с таблицей 3). Градуировочную зависимость считают стабильной, если измеренное значение концентрации отличается от аттестованного значения не более чем на 10 %, а время удерживания определяемых компонентов в градуировочном растворе отклоняется от установленного при градуировке не более чем на:

±0,1 мин для ПАУ от нафталина до бензо[а]антрацена;

±0,2 мин для ПАУ от хризена до бензо[а]пирена;

±0,3 мин для ПАУ от дибензо[а, h]антрацена до индено[1,2,3-cd]пирена.

Порядок элюирования определяемых веществ приведён на аналитической колонке ZORBAX Eclipse PAK (длиной 250 мм, диаметром 3,0 мм, размером зерна фазы 5 мкм) в соответствии с таблицей 5 и рисунком 3. В случае использования другой аналитической колонки порядок элюирования может отличаться от приведённого.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного из градуировочных растворов, необходимо выполнить его повторное измерение с целью исключения результата измерений, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика по-прежнему нестабильна, строят новый градуировочный график с использованием свежеприготовленных растворов.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Холостое измерение

Холостое измерение проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты применяемых реактивов, воды и материалов.

Для выполнения холостого измерения берут делительные воронки вместимостью 1000 см³, помещают в них 1000 см³ очищенной воды в соответствии с 9.2.4, тот же объём растворителя, который используется для обработки одной пробы воды и проводят последовательно все стадии анализа в соответствии с 10.2.

Если пики на хроматограмме холостого опыта совпадают по временам удерживания хотя бы с одним пиком какого-либо из определяемых ПАУ, то необходимо путём постадийного исследования установить, на какой стадии происходит загрязнение и устранить его (например, просушить сорбенты в фильтре для очистки воздуха в соответствии с 9.3 или заменить воду, очищенную в соответствии с 9.2.4, 9.2.5). Если же загрязнён один из реактивов, следует по возможности провести его очистку (прокалить сульфат натрия или перегнать растворители в соответствии с 9.2.1-9.2.3, 9.2.7) или заменить реактивом из другой партии.

При невозможности устранения всех пиков, совпадающих по временам удерживания с пиками определяемых ПАУ, допускается проводить измерение массовых концентраций ПАУ в холостой пробе по формуле (2) и далее вычитать полученное значение из результата анализа проб данной серии.

10.2 Выполнение измерений

10.2.1 Извлечение ПАУ из воды

10.2.1.1 Нефильтрованную пробу воды объемом от 800 до 1000 см³ переносят из транспортной тары в делительную воронку вместимостью 1000 см³. Транспортную тару ополаскивают 10 см³ ацетона и переносят смывы в ту же делительную воронку. При постоянном перемешивании в делительную воронку добавляют 30 г прокалённого сульфата натрия и растворяют круговыми движениями. Добавляют 20 см³ гексана и 10 см³ метиленхлорида. Закрывают делительную воронку пробкой, встряхивают и несколько раз выпускают избыточные пары растворителя, открывая кран или пробку. Экстрагирование осуществляют энергичным встряхиванием в течение 3 мин.

При использовании орбитальных шейкеров делительную воронку после выпуска избыточных паров растворителя закрывают пробкой, (пробку фиксируют, например, при помощи пружинки или резинок), помещают в устройство и закрепляют прижимными валиками. Экстрагирование проводят при скорости вращения 200 об/мин в течение 20 мин.

При использовании верхнеприводных перемешивающих устройств с турбинными перемешивающими элементами открытую воронку устанавливают в кольцо штатива перемешивающего устройства, в воронку помещают перемешивающий элемент таким образом, чтобы он располагался как можно глубже и при перемешивании не разбрызгивал пробу. Экстракцию проводят при скорости вращения перемешивающего элемента от 1500 до 2000 об/мин в течение 20 мин. После экстрагирования перемешивающий элемент вынимают из делительной воронки и обмывают ацетоном объемом 2 см³ над делительной воронкой, объединяя промывную порцию с пробой воды. Делительную воронку снимают с кольца штатива перемешивающего устройства, закрывают пробкой и помещают в штатив.

После экстрагирования делительную воронку оставляют в штативе до полного расслоения смеси не менее чем на 15 мин.

10.2.1.2 Водную фазу переносят в стакан вместимостью 1000 см³, а органический слой – в коническую колбу с притёртой пробкой вместимостью 100 см³. Пробу воды возвращают в делительную воронку и ещё раз экстрагируют с 20 см³ гексана, 10 см³ метиленхлорида и 1 см³ изookтана. После расслоения водную фазу сливают в мерный цилиндр вместимостью 1000 см³ и измеряют её объём с точностью до 10 см³, а органический слой объединяют с первым экстрактом. Полученный экстракт подвергают дальнейшей обработке.

Допустимо хранение экстракта в плотно закрытой конической колбе с притёртой пробкой в холодильнике не более 7 сут.

10.2.1.3 В испарительную колбу ротационного испарителя вместимостью 50 см³ устанавливают воронку диаметром 38 мм с бумажным фильтром. В фильтр помещают безводный сульфат натрия высотой слоя не менее 1 см.

Допустимо для удерживания слоя безводного сульфата натрия вместо бумажного фильтра использовать стеклянную вату, подготовленную в соответствии с 9.2.8.2.

Объединённый экстракт (частично или полностью в зависимости от количества эмульсии) при помощи пипетки Пастера переносят в воронку. Испарительную колбу целесообразно заполнять не более чем на 2/3 её объёма.

Оставшуюся после переноса экстракта в испарительную колбу водную фазу и/или эмульсию переносят в центрифужную пробирку. Экстракт отделяют от воды центрифугированием при не менее чем 1500 об/мин до полного разделения фаз (не менее 2 мин). Органическую фазу пропускают через воронку сульфатом натрия. Колбу и пробку, в которой находился экстракт, обмывают изнутри дважды гексаном объёмами по 3 см³, промывные порции гексана также пропускают через слой сульфата. Слой сульфата натрия в воронке промывают 2 см³ гексана, объединяя промывную порцию с экстрактом.

10.2.1.4 Отгонку растворителя проводят в ротационном испарителе сначала при температуре водяной бани 35 °С, а после полного испарения метиленхлорида (органическая смесь перестаёт перегоняться при данной температуре) – при 45 °С. Окончательный объём экстракта доводят до 1 см³ в градуированной пробирке или виале по 4.1.18, промывая испарительную колбу не менее двух раз гексаном объёмами не более 0,5 см³. Концентрирование проводят потоком очищенного воздуха при одновременном нагревании на водяной бане не более 40 °С. Сконцентрированный экстракт подвергают дальнейшей обработке по 10.2.2.

Допустимо хранение сконцентрированного экстракта в плотно закрытой стеклянной пробкой пробирке (или виале) в холодильнике не более 14 сут.

10.2.2 Выделение фракции ПАУ методом колоночной хроматографии

Хроматографическую колонку устанавливают в штатив и промывают сначала ацетоном, затем гексаном. Кран закрывают и колонку заполняют гексаном. Вносят в колонку взвесь силикагеля в гексане по 9.2.6. Открывают кран и из колонки удаляют избыток растворителя по мере добавления суспензии силикагеля в гексане, осторожно постукивая для его уплотнения. Недопустимо образование пустот и разрывов в слое силикагеля. Подготовленный в колонке силикагель должен быть покрыт слоем гексана. Высота слоя должна составлять (18±1) см.

С помощью пипетки Пастера в колонку количественно переносят полученный по 10.2.1 гексановый экстракт в объёме 1 см^3 . После прохождения через силикагель экстракта, колонку промывают 3 см^3 гексана, весь элюат собирают в градуированную пробирку вместимостью 5 см^3 , начиная с момента добавления экстракта в колонку – фракция 1. Затем элюирование продолжают смесью гексана и метиленхлорида в соотношении 1:1 по объёму, пропуская через колонку $3,5\text{ см}^3$ смеси. Первые $0,5\text{ см}^3$ элюата из колонки присоединяют к фракции 1, которая содержит алифатические углеводороды.

Примечание – Данная фракция может быть использована для идентификации состава и происхождения нефтяных компонентов в соответствии с РД 52.24.454, а также измерения массовой концентрации алифатических углеводородов (нефтепродуктов) в соответствии с методиками измерений, использующими аналогичный принцип выделения определяемой группы веществ.

Следующие 3 см^3 элюата собирают в градуированную пробирку вместимостью 5 см^3 (этот объём составляет фракцию 2, которая содержит ПАУ). Фракцию 2 упаривают потоком очищенного воздуха при одновременном нагревании на водяной бане не более $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ до следовых количеств растворителя (не до сухого состояния!), производят замену растворителя, добавляя $1,0\text{ см}^3$ ацетонитрила градуированной пипеткой типа 1 вместимостью 1 см^3 , доведенный до конечного объёма (V_9) экстракт переносят в виалу для дальнейшего хроматографирования по 10.3. При необходимости фракция 2 может храниться в плотно закрытой виале не более 7 сут в холодильнике.

10.2.3 Хроматографирование экстрактов

В подготовленный по 9.7 хроматограф после контроля стабильности градуировочной характеристики вводят 50 мм^3 подготовленного по 10.2.2 экстракта, содержащего ПАУ. Хроматографирование аликвоты экстракта повторяют два раза. Если разница между значениями массовых концентраций ПАУ, полученных по хроматограммам, не превышает 10 %, то за результат принимают среднее арифметическое значение. В ином случае хроматографирование повторяют до достижения допустимой разницы.

Идентификацию ПАУ осуществляют сравнением времени удерживания стандарта на хроматограмме градуировочного образца ПАУ и анализируемой пробы. ПАУ считается идентифицированным, если время удерживания определяемого компонента в анализируемой пробе отклоняется от установленного при градуировке не более чем на приведённые в 9.9 значения.

При хроматографировании экстрактов проб воды необходимо, чтобы массовые концентрации, найденные по хроматограммам, находились в пределах диапазона градуировочных зависимостей.

Если массовые концентрации, найденные по хроматограммам, выходят за пределы диапазона градуировочных зависимостей, отбирают микрошприцем аликвоту экстракта $V_{\text{эа}}$ и разбавляют ацетонитрилом не более чем в 10 раз, после чего повторяют измерение. Разбавление экстрактов следует проводить таким образом, чтобы кратность разбавления $\eta = \frac{V_{\text{э}}}{V_{\text{эа}}}$ обеспечивала массовую концентрацию ПАУ в экстракте в пределах диапазона градуировочных зависимостей в соответствии с таблицей 3.

10.3 Определение степеней извлечения ПАУ

Значения степеней извлечения определяемых веществ зависят от применяемого оборудования и тщательности выполнения работ при концентрировании экстрактов. Поэтому степени извлечения необходимо определять в каждой лаборатории для конкретного набора оборудования, используемого для получения экстрактов и их дальнейшего концентрирования. При замене способа экстрагирования и (или) концентрирования определение степеней извлечения проводят повторно.

Для определения степеней извлечения в восемь транспортных бутылей помещают по 1000 см³ очищенной воды (9.2.4). Далее в четыре бутылки вносят градуированной пипеткой типа 1 вместимостью 1 см³ по каплям добавку градуировочного раствора ПАУ № 3 или № 4 в ацетонитриле объёмом 1,0 см³, закрывают. Бутылки с добавкой аттестованного раствора встряхивают в течение 1 мин, затем все бутылки закрывают пробками и оставляют в холодильнике на 1 сут.

Через 1 сут бутылки достают из холодильника, оставляют на 2 ч при комнатной температуре и затем проводят определение массовых концентраций ПАУ во всех пробах воды по 10.2. Расчёт степени извлечения ПАУ проводят по 11.1. Анализ проб с добавками и без добавок повторяют по четыре раза.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Вычисление степеней извлечения

Степень извлечения b каждого ПАУ вычисляют по формуле

$$b = \frac{q' - q}{q_{\text{д}}}, \quad (1)$$

где q' – результат измерения массовой концентрации данного ПАУ в пробе воды с добавкой (среднее арифметическое значение из четырёх определений), нг/см³;

q – результат измерения массовой концентрации данного ПАУ в пробе воды без добавки (среднее арифметическое значение из четырёх определений), нг/см³;

q_d – значение массовой концентрации добавки данного ПАУ в пробу воды, нг/см³.

Ориентировочные значения степеней извлечения, полученные при метрологической аттестации настоящей методики, приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Степени извлечения ПАУ

Наименование ПАУ	Степень извлечения	Наименование ПАУ	Степень извлечения
Нафталин	0,50	Хризен	0,91
Аценафтен	0,50	Бензо[b]флуорантен	0,81
Флуорен	0,70	Бензо[k]флуорантен	0,84
Фенантрен	0,78	Бензо[a]пирен	0,88
Антрацен	0,63	Дибензо[a,h]антрацен	0,86
Флуорантен	0,79	Бензо[g,h,i]перилен	0,85
Пирен	0,78	Индено[1,2,3-cd]пирен	0,90
Бензо[a]антрацен	0,83		

При получении значений степеней извлечений округление проводят до двух значащих цифр. В случае повторного получения неудовлетворительных результатов контроля по 13.3.6 определение степеней извлечения следует повторить.

11.2 Расчёт массовой концентрации ПАУ

Массовую концентрацию каждого ПАУ в пробе воды X , нг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_{xp} \cdot V_{\text{э}}}{b \cdot V_{\text{п}}} \cdot \eta, \quad (2)$$

где C_{xp} – массовая концентрация ПАУ в экстракте, полученная после хроматографирования по 10.2.3, нг/см³;

$V_{\text{э}}$ – объём экстракта, полученного после подготовки пробы, см³;

η – степень разбавления экстракта, если разбавление по 10.2.3 не проводили, то $\eta = 1$;

$V_{\text{п}}$ – объём пробы воды, дм³.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

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

где $\pm\Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации ПАУ в соответствии с таблицей 1, нг/дм³.

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Наименьшие разряды числовых значений результатов измерений принимают такими же, как и наименьшие разряды числовых значений абсолютных погрешностей результатов измерений.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_{\text{л}} (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_{\text{л}} < \Delta, \quad (4)$$

где $\pm\Delta_{\text{л}}$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, нг/дм³.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_{\text{л}} = 0,84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.3 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведённым в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

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

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для одного результата измерений в серии проб, полученных в соответствии

с методикой. Для этого в две чистые склянки (проверка на чистоту в соответствии с 10.1) наливают от 0,8 до 1,0 дм³ анализируемой воды и выполняют измерение в соответствии с 10.2 и 10.3.

13.2.2 Результат контрольной процедуры r_k , нг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_k = |X_1 - X_2|, \quad (5)$$

где X_1 , X_2 – результаты измерений массовой концентрации ПАУ в пробе, нг/дм³.

13.2.3 Предел повторяемости r_n , нг/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_n = 2,77 \cdot \sigma_r, \quad (6)$$

где σ_r – показатель повторяемости для массовой концентрации, равной $(X_1 + X_2)/2$, нг/дм³, в соответствии с таблицей 1.

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r_n. \quad (7)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (7) выполняют ещё два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (раздел 5).

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.3.1 Для реализации контрольной процедуры в две чистые склянки (проверка на чистоту в соответствии с 10.1) при помощи мерного цилиндра вместимостью 1000 см³ наливают 1,0 дм³ анализируемой воды. Из склянок воду переносят в делительные воронки вместимостью 1000 см³. В одну из делительных воронок вносят градуированной пипеткой типа 1 вместимостью 1 см³ по каплям добавку градуировочного раствора ПАУ № 3 или № 4 в ацетонитриле объёмом 1,0 см³. Обмывают склянки растворителями в соответствии с 10.2.1, затем одновременно выполняют измерение массовой концентрации ПАУ в обеих пробах воды согласно разделу 10.

13.3.2 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путём сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

13.3.3 Результат контрольной процедуры K_k , нг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K_k = |X' - X - C_d|, \quad (8)$$

где X' – результат контрольного измерения массовой концентрации ПАУ в пробе с известной добавкой, нг/дм³;

C_d – массовая концентрация добавки данного ПАУ к пробе воды, нг/дм³.

13.3.4 Норматив контроля погрешности K , нг/дм³, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \quad (9)$$

где $\Delta_{лх'}$, $(\Delta_{лх})$ – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации ПАУ в пробе с добавкой (рабочей пробе), нг/дм³.

Примечание – Допустимо для расчёта норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчётным путём по формулам $\Delta_{лх'} = 0,84 \cdot \Delta_{х'}$ и $\Delta_{лх} = 0,84 \cdot \Delta_{х}$, где $\Delta_{х'}$, $\Delta_{х}$ – приписанные методике значения абсолютной погрешности, соответствующие массовым концентрациям определяемого ПАУ в пробе с добавкой и рабочей пробе, соответственно, нг/дм³.

13.3.5 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (10)$$

процедуру признают удовлетворительной.

13.3.6 При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, начиная с 10.3, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R . При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее арифметическое значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R, \quad (11)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости, нг/дм³, в соответствии с таблицей 1.

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (раздел 5) или МИ 2881.

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(рекомендуемое)

Очистка гексана

А.1 Дополнительное оборудование и реактивы для очистки гексана

А.1.1 Гексан по [4], х.ч.

А.1.2 Кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч.

А.1.3 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

А.1.4 Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат натрия) по ГОСТ 4201, ч.д.а.

А.1.5 Натрий сернокислый, безводный (натрия сульфат) по ГОСТ 4166, ч.д.а.

А.1.6 Универсальная индикаторная бумага (рН от 0 до 12) по [10].

А.1.7 Установка для перегонки растворителей из стекла группы ТС (круглодонная колба типа К исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³, дефлегматор длиной 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1, с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ исполнения 1, длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ, с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336, термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23 длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по [1].

А.1.8 Электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919 или колбонагреватель любого типа.

А.1.9 Весы неавтоматического действия (лабораторные) высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г или 0,01 г.

А.1.10 Стаканчик для взвешивания (бюкс) типа СВ-19/9 по ГОСТ 25336.

А.1.11 Воронка делительная типа ВД исполнения 3 по ГОСТ 25336, вместимостью 1000 см³.

А.1.12 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770, вместимостью: 25 см³ – 1 шт., 50 см³ – 2 шт., 100 см³ – 1 шт., 1000 см³ – 1 шт.

А.1.13 Стаканы типа Н исполнения 1 по ГОСТ 25336, вместимостью: 100 см³ – 1 шт., 1000 см³ – 1 шт.

А.1.14 Ложечка стеклянная.

А.2 Раствор гидрокарбоната натрия, 5 %-ный

В стакан вместимостью 100 см³ помещают 5 г гидрокарбоната натрия и растворяют в 95 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят не более 6 мес в плотно закрытой стеклянной посуде.

А.3 Очистка гексана

В делительную воронку вместимостью 1000 см³ помещают от 700 до 800 см³ гексана из слива и промывают его 50 см³ дистиллированной воды в течение 3 мин. После расслоения водную фазу отбрасывают и, добавив 25 см³ концентрированной серной кислоты, встряхивают 2 мин. Если слой кислоты заметно потемнел, то обработку кислотой повторяют. После отстаивания кислоту отбрасывают, органическую фазу промывают 50 см³ дистиллированной воды, затем 50 см³ 5 %-ного раствора гидрокарбоната натрия и вновь дистиллированной водой.

Переносят гексан в стакан вместимостью 1000 см³ и добавляют безводный сульфат натрия при перемешивании для осушки растворителя. Собирают установку для перегонки из стекла и перегоняют гексан, отбирая фракцию с температурой кипения от 68,5 °С до 69,0 °С. Очищенный гексан проверяют, как и каждую новую партию растворителя, в соответствии с 9.2.1-9.2.3.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов нафталина, аценафтена, флуорена, фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, бензо[а]антрацена, хризена, бензо[б]флуорантена, бензо[к]флуорантена, бензо[а]пирена, дибензо[а, h]антрацена, бензо[g, h, i]перилена, индено[1, 2, 3- cd]пирена для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации ПАУ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов ПАУ, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации ПАУ в пробах воды методом ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием.

Б.2 Метрологические характеристики аттестованной смеси ПАУ

Метрологические характеристики аттестованной смеси ПАУ (АС-ПАУ) при условии приготовления из реактивов с массовой долей основного вещества не менее 97,5 % приведены в таблице Б.1.

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

Б.3.1 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

Б.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 1770, вместимостью: 50 см³ – 1 шт., 100 см³ – 15 шт.

Б.3.3 Пипетки градуированные 2-го класса точности, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227, вместимостью: 1 см³ – 2 шт., 2 см³ – 2 шт.

Б.3.4 Микрошприцы компании «Agilent», «Hamilton» вместимостью: 100 мм³ – 1 шт., 500 мм³ – 1 шт.

Б.3.5 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-14/8 по ГОСТ 25336 – 15 шт.

Б.3.6 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336, диаметром 36 мм – 15 шт.

Б.3.7 Ложечки стеклянные или шпатели металлические – 15 шт.

Таблица Б.1 – Метрологические характеристики аттестованной смеси при принятой вероятности $P=0,95$

Наименование ПАУ	Аттестованное значение массовой концентрации ПАУ в смеси C_1 , мкг/см ³	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения массовой концентрации ПАУ в смеси Δ_1 , мкг/см ³
Нафталин	10,00	$\pm 0,36$
Аценафтен	2,000	$\pm 0,074$
Флуорен	2,000	$\pm 0,074$
Фенантрен	2,000	$\pm 0,074$
Антрацен	1,000	$\pm 0,036$
Флуорантен	15,00	$\pm 0,55$
Пирен	2,000	$\pm 0,074$
Бензо[а]антрацен	2,000	$\pm 0,074$
Хризен	2,000	$\pm 0,074$
Бензо[б]флуорантен	7,00	$\pm 0,26$
Бензо[к]флуорантен	1,200	$\pm 0,066$
Бензо[а]пирен	2,000	$\pm 0,074$
Дибензо[а, h]антрацен	2,000	$\pm 0,074$
Бензо[г, h, i]перилен	3,00	$\pm 0,11$
Индено[1, 2, 3-сd]пирен	20,00	$\pm 0,71$

Б.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

Б.4.1 Индивидуальные ПАУ гарантированной степени чистоты с известным содержанием основного вещества не менее 97 %: нафталин (Supelco кат. номер LB83148); аценафтилен (Supelco кат. номер LB83148); аценафтен (Supelco кат. номер LB92916); флуорен (Supelco кат. номер LB89630); фенантрен (Supelco кат. номер LB92396); антрацен (Supelco кат. номер LB96710); флуорантен (Supelco кат. номер LB99099); пирен (Supelco кат. номер LB70761); бензо[а]антрацен (Supelco кат. номер LB94795); хризен (Supelco кат. номер LB96893); бензо[б]флуорантен (Supelco кат. номер LB96148); бензо[к]флуорантен (Supelco кат. номер LC01463); бензо[а]пирен (Supelco кат. номер LC00512); индено[1, 2, 3-сd]пирен (Supelco кат. номер LC00516); дибензо[а, h]антрацен (Supelco кат. номер LB95683); бензо[г, h, i]перилен (Supelco кат. номер LB92103).

Б.4.2 Ацетон по ГОСТ 2603, ч.д.а.

Б.4.3 Ацетонитрил по [6], ос.ч. сорт 0.

Б.5 Процедура приготовления аттестованных растворов ПАУ

Б.5.1 Приготовление аттестованных растворов ПАУ

Перед проведением операций по приготовлению растворов ПАУ весовым методом необходимо препараты ПАУ и растворитель (ацетон и ацетонитрил) выдержать в течение 2 ч в рабочем помещении. Процедура приготовления аттестованных растворов одинакова для всех ПАУ.

Для приготовления аттестованного раствора индивидуального ПАУ взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,0500 г каждого ПАУ, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в небольшом количестве ацетона и доводят объём раствора до метки на колбе после растворения вещества.

Полученному раствору приписывают концентрацию 500 мкг/см³.

Б.5.2 Приготовление аттестованной смеси ПАУ

Для приготовления АС-ПАУ с различной массовой концентрацией каждого соединения рассчитывают объём аттестованного раствора индивидуального ПАУ, необходимый для приготовления 50 см³ смеси по формуле

$$V = \frac{C_j \cdot 50}{C_i}, \quad (\text{Б.1})$$

где V – объём аттестованного раствора индивидуального ПАУ, см³;

C_j – массовая концентрация индивидуального ПАУ в аттестованной смеси АС-ПАУ, мкг/см³;

C_i – массовая концентрация индивидуального ПАУ в аттестованном растворе ПАУ, мкг/см³.

Для приготовления аттестованной смеси ПАУ отбирают в мерную колбу вместимостью 50 см³ аликвоты аттестованных растворов индивидуальных веществ ПАУ:

- 1,0 см³ раствора нафталина, 0,7 см³ раствора бензо[*b*]флуорантена градуированной пипеткой вместимостью 1,0 см³;

- 0,3 см³ раствора бензо[*g,h,i*]перилена шприцем вместимостью 500 мм³;

- 0,1 см³ раствора антрацена, 0,12 см³ бензо[*k*]флуорантена, по 0,2 см³ растворов аценафтена, флуорена, фенантрена, пирена, бензо[*a*]антрацена, хризена бензо[*a*]пирена, дибензо[*a,h*]антрацена шприцем вместимостью 100 мм³;

- 1,5 см³ раствора флуорантена, 2 см³ раствора индено[1,2,3-*cd*]пирена градуированной пипеткой вместимостью 2,0 см³.

Объём раствора доводят до метки на колбе ацетонитрилом и тщательно перемешивают. Переносят раствор в плотно закрывающуюся склянку.

Полученной смеси АС-ПАУ приписывают массовые концентрации ПАУ, приведённые в таблице Б.1.

Б.6 Расчёт метрологических характеристик аттестованных растворов

Б.6.1 Расчёт метрологических характеристик аттестованного раствора ПАУ

Аттестованное значение массовой концентрации ПАУ $C_{\text{ПАУ}}$, мкг/см^3 , рассчитывают по формуле

$$C_{\text{ПАУ}} = \frac{m \cdot 1000 \cdot 1000}{V_1}, \quad (\text{Б.2})$$

где m – масса навески каждого ПАУ, г;
 V_1 – вместимость мерной колбы, см^3 .

Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации ПАУ в аттестованном растворе индивидуального вещества, $\Delta_{\text{ПАУ}}$, мкг/см^3 , выполняют по формуле

$$\Delta_{\text{ПАУ}} = C_{\text{ПАУ}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2}, \quad (\text{Б.3})$$

где Δ_{μ} – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ , %;

μ – массовая доля основного вещества ПАУ, приписанная реактиву, %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3 .

Погрешность установления массовой концентрации ПАУ в аттестованном растворе индивидуального вещества при массовой доле основного вещества ПАУ 97,3 % равна:

$$\Delta_{\text{ПАУ}} = 500 \cdot \sqrt{\left(\frac{2,7}{97,3}\right)^2 + \left(\frac{0,0010}{0,0500}\right)^2 + \left(\frac{0,20}{100}\right)^2} = 17 \text{ мкг/см}^3.$$

Б.6.2 Расчёт метрологических характеристик аттестованной смеси АС-ПАУ

Аттестованное значение массовой концентрации ПАУ C_1 , мкг/см^3 , рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{C_{\text{ПАУ}} \cdot V}{V_2}, \quad (\text{Б.4})$$

где V_2 – вместимость мерной колбы, см^3 .

Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации ПАУ в аттестованной смеси АС-ПАУ Δ_1 , мкг/см³, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\text{ПАУ}}}{C_{\text{ПАУ}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2}, \quad (\text{Б.5})$$

где Δ_V – предельное значение возможного отклонения объёма V от номинального значения, см³;

Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см³.

Погрешность установления массовой концентрации нафталина в аттестованной смеси АС-ПАУ при массовой доле основного вещества 97,3 % равна

$$\Delta_1 = 10,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{17}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1,0}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,35 \text{ мкг/см}^3.$$

Погрешность установления массовой концентрации аценафтена, флуорена, фенантрена, пирена, бензо[а]антрацена, хризена, бензо[а]пирена, дибензо[а, h]антрацена в аттестованной смеси АС-ПАУ при массовой доле основного вещества 97,3 % равна

$$\Delta_1 = 2,000 \cdot \sqrt{\left(\frac{17}{500}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{0,001}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,074 \text{ мкг/см}^3.$$

Погрешность установления массовой концентрации антрацена в аттестованной смеси АС-ПАУ при массовой доле основного вещества 97,3 % равна

$$\Delta_1 = 1,000 \cdot \sqrt{\left(\frac{17}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,036 \text{ мкг/см}^3.$$

Погрешность установления массовой концентрации флуорантена в аттестованной смеси АС-ПАУ при массовой доле основного вещества 97,3 % равна

$$\Delta_1 = 15,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{17}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{2,0}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,55 \text{ мкг/см}^3.$$

Погрешность установления массовой концентрации бензо[б]флуорантена в аттестованной смеси АС-ПАУ при массовой доле основного вещества 97,3 % равна

$$\Delta_1 = 7,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{17}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{0,7}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,26 \text{ мкг/см}^3.$$

Погрешность установления массовой концентрации бензо[к]флуорантена в аттестованной смеси АС-ПАУ при массовой доле основного вещества 97,3 % равна

$$\Delta_1 = 1,200 \cdot \sqrt{\left(\frac{17}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{0,02}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,074 \text{ мкг/см}^3.$$

Погрешность установления массовой концентрации бензо[g,h,i]перилена в аттестованной смеси АС-ПАУ при массовой доле основного вещества 97,3 % равна

$$\Delta_1 = 3,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{17}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,005}{0,3}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,11 \text{ мкг/см}^3.$$

Погрешность установления массовой концентрации индено[1,2,3-cd]пирена в аттестованной смеси АС-ПАУ при массовой доле основного вещества 97,3 % равна

$$\Delta_1 = 20,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{17}{500}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{2,0}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,71 \text{ мкг/см}^3.$$

Б.7 Условия хранения

Аттестованные растворы индивидуальных ПАУ следует хранить в плотно закрытой склянке в морозильной камере не более 6 мес.

Аттестованную смесь АС-ПАУ следует хранить в плотно закрытой склянке в морозильной камере не более 6 мес.

Библиография

- | | | |
|------|--|--|
| [1] | Технические условия
ТУ 25-2021.007–88 | Термометры лабораторные стеклянные
с взаимозаменяемыми конусами |
| [2] | Технические условия
ТУ 25-2054.0028–88 | Пипетки стеклянные с оттянутым кон-
цом (Пастера), ПСК |
| [3] | Технические условия
ТУ 2631-001-54260861–2013 | Гексан для хроматографии |
| [4] | Технические условия
ТУ 6-09-4521–77 | Гексан для хроматографии, химически
чистый |
| [5] | Технические условия
ТУ 6-09-2662–77 | Метилен хлористый (дихлорметан) для
хроматографии, химически чистый |
| [6] | Технические условия
ТУ 2634-002-54260861–2013 | Ацетонитрил |
| [7] | Технические условия
ТУ 6-09-1678–95 | Фильтры обеззоленные (белая, красная,
синяя ленты) |
| [8] | Технические условия
ТУ 6-09-39-23–86 | Силикагель КСК |
| [9] | Технические условия
ТУ 6-09-4711–81 | Реактивы. Кальций хлористый (обезво-
женный), чистый |
| [10] | Технические условия
ТУ 2642-054-23050963–2008 | Индикаторная бумага универсальная |

Ключевые слова: массовая концентрация, полициклические ароматические углеводороды, вода, методика измерений, высокоэффективная жидкостная хроматография

Лист регистрации изменений

Поряд- ковый номер изме- нения	Номер страницы				Номер ре- гистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	изме- нённой	замене- нённой	новой	аннули- рованной			внесения изм.	введения изм.