**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

|  |
| --- |
| **УТВЕРЖДАЮ****Директор ФГУ «Федеральный****центр анализа и оценки****техногенного воздействия»****\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ В.И. Пуканов****«\_\_\_» \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 2012 г.** |

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

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

**ПНД Ф 14.1:2:4.70-96**

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

**МОСКВА 1999 г.**

**(Издание 2012 г.)**

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

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н. |  | В.С. Талисманов |

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру: ФР.131.2009.06196

Разработчик:

Аналитический центр ЗАО «РОСА»

**1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ**

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

Перечень и диапазоны измерения определяемых показателей приведены в таблице [1](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i23181).

Блок-схемы проведения анализов приведены в приложениях [1](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i385097), [2](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i413843).

**Таблица 1 - Перечень и диапазоны измерения определяемых ПАУ**

| Наименование ПАУ | Диапазоны измерений, мкг/дм3 |
| --- | --- |
| Питьевые и природные воды | Сточные воды |
| Нафталин | 0,02 - 10 | 0,1 - 500 |
| Аценафтен | 0,006 - 0,2 | 0,025 - 50 |
| Флуорен | 0,006 - 0,2 | 0,025 - 100 |
| Фенантрен | 0,006 - 0,2 | 0,025 - 250 |
| Антрацен | 0,001 - 0,02 | 0,004 - 100 |
| Флуорантен | 0,02 - 0,5 | 0,1 - 250 |
| Пирен | 0,02 - 0,5 | 0,1 - 250 |
| Бенз(а)антрацен | 0,006 - 0,13 | 0,025 - 50 |
| Хризен | 0,003 - 0,075 | 0,015 - 50 |
| Бенз(в)флуорантен | 0,006 - 0,13 | 0,025 - 20 |
| Бенз(к)флуорантен | 0,001 - 0,02 | 0,004 - 20 |
| Бенз(а)пирен | 0,001 - 0,02 | 0,004 - 20 |
| Дибенз(а, h)антрацен | 0,006 - 0,13 | 0,025 - 5 |
| Бенз(q, h, i)перилен | 0,006 - 0,13 | 0,025 - 5 |
| Инден(1,2,3-cd)пирен | 0,02 - 0,5 | 0,1 - 10 |

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

**2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ**

[ГОСТ 12.0.004-90](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294852/4294852048.htm) Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

[ГОСТ 12.1.004-91](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294852/4294852046.htm) Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

[ГОСТ 12.1.007-76](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294852/4294852044.htm) Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

[ГОСТ 12.4.009-83](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294852/4294852006.htm) Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

[ГОСТ 17.1.5.05-85](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294847/4294847484.htm) Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

[ГОСТ 244-76](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294829/4294829824.pdf) Реактивы. Натрия тиосульфат кристаллический. Технические условия

[ГОСТ 1770-74](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294835/4294835121.pdf) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

[ГОСТ 3118-77](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294824/4294824707.htm) Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

[ГОСТ 4166-76](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294823/4294823944.pdf) Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия

[ГОСТ 4328-77](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294823/4294823893.pdf) Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

[ГОСТ 5556-81](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294823/4294823455.pdf) Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

[ГОСТ 6709-72](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294846/4294846135.htm) Вода дистиллированная. Технические условия

[ГОСТ 25336-82](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294829/4294829084.pdf) Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

[ГОСТ 27384-2002](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294845/4294845393.htm) Вода. Нормы погрешностей измерений показателей состава и свойств

[ГОСТ 28311-89](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294826/4294826475.pdf) Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

[ГОСТ 29227-91](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294825/4294825414.htm) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

[ГОСТ Р 12.1.019-2009](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293815/4293815820.htm). Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

[ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294845/4294845434.htm). Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности

[ГОСТ Р 51592-2000](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294844/4294844977.htm) Вода. Общие требования к отбору проб

[ГОСТ Р 51593-2000](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294845/4294845517.htm) Вода питьевая. Отбор проб

[ГОСТ Р 52501-2005](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293851/4293851789.htm) Вода для лабораторного анализа. Технические условия

[ГОСТ Р 53228-2008](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293824/4293824711.htm) Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

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

**3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ**

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с показателями точности, не превышающими значений, приведенных в таблице [2](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i56996). Границы относительной погрешности измерений не превышают нормы погрешностей, установленные [ГОСТ 27384](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294845/4294845393.htm).

**Таблица 2 - Диапазоны измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости**

| **Диапазон измерений, мкг/дм3** | **Показатель повторяемости**(стандартное отклонение повторяемости), r, % | **Показатель воспроизводимости**(стандартное отклонение воспроизводимости), R, % | **Показатель точности**(границы относительной погрешности при Р = 0,95), ±, % |
| --- | --- | --- | --- |
| Нафталин |  |  |  |
| от 0,02 до 5,0 вкл. | 17,5 | 21 | 44 |
| св. 5,0 до 500 вкл. | 10 | 12 | 25 |
| Аценафтен |  |  |  |
| от 0,006 до 5,0 вкл. | 16 | 19,5 | 40 |
| св. 5,0 до 50 вкл. | 12 | 14,5 | 30 |
| Флуорен |  |  |  |
| от 0,006 до 5,0 вкл. | 17 | 20,5 | 42 |
| св. 5,0 до 100 вкл. | 11 | 13,5 | 28 |
| Фенантрен |  |  |  |
| от 0,006 до 5,0 вкл. | 16 | 20 | 41 |
| св. 5,0 до 250 вкл. | 11 | 13,5 | 28 |
| Антрацен |  |  |  |
| от 0,001 до 1,0 вкл. | 15 | 21 | 43 |
| св. 1,0 до 100 вкл. | 10,5 | 14,5 | 30 |
| Флуорантен |  |  |  |
| от 0,02 до 5,0 вкл. | 18 | 22 | 45 |
| св. 5,0 до 250 вкл. | 12 | 14,5 | 30 |
| Пирен |  |  |  |
| от 0,02 до 5,0 вкл. | 16 | 20 | 41 |
| св. 5,0 до 250 вкл. | 10,5 | 13 | 27 |
| Бенз(а)антрацен |  |  |  |
| от 0,006 до 5,0 вкл. | 17,5 | 21,5 | 44 |
| св. 5,0 до 50 вкл. | 11 | 14 | 29 |
| Хризен |  |  |  |
| от 0,003 до 5,0 вкл. | 18 | 22 | 45 |
| св. 5,0 до 50 вкл. | 11,5 | 14 | 29 |
| Бенз(в)флуорантен |  |  |  |
| от 0,006 до 5,0 вкл. | 17,5 | 21,5 | 44 |
| св. 5,0 до 20 вкл. | 10,5 | 14,5 | 30 |
| Бенз(к)флуорантен |  |  |  |
| от 0,001 до 1,0 вкл. | 15 | 21 | 43 |
| св. 1,0 до 20 вкл. | 10 | 12 | 25 |
| Бенз(а)пирен |  |  |  |
| от 0,001 до 1,0 вкл. | 15 | 21 | 43 |
| св. 1,0 до 20 вкл. | 9 | 11,5 | 24 |
| Дибенз(а, h)антрацен |  |  |  |
| от 0,006 до 5,0 вкл. | 16 | 20 | 41 |
| Бенз(q, h, i)перилен |  |  |  |
| от 0,006 до 5,0 вкл. | 16 | 20 | 41 |
| Инден(1,2,3-cd)пирен |  |  |  |
| от 0,02 до 0,1 вкл. | SO | 27,5 | 55 |
| св. 0,1 до 10 вкл. | 00 | 23 | 45 |
| **Примечание** - Показатель точности измерений соответствует расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2. |

**4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ**

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

**5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ**

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

**5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, лабораторная посуда**

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

5.1.2 Весы лабораторные с максимальной нагрузкой 300 г высокого класса точности по [ГОСТ Р 53228](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293824/4293824711.htm).

5.1.3 Воронки делительные ВД-3 2000 29/32 по [ГОСТ 25336](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294829/4294829084.pdf).

5.1.4 Воронки для фильтрования В-100-150 ХС по [ГОСТ 25336](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294829/4294829084.pdf).

5.1.5 Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по [ГОСТ 6709](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294846/4294846135.htm) или воды для лабораторного анализа степени чистоты 2 по [ГОСТ Р 52501](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293851/4293851789.htm) (далее вода дистиллированная).

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

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

5.1.8 Колбы конические с притертыми пробками вместимостью 50 и 100 см3 по [ГОСТ 25336](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294829/4294829084.pdf).

5.1.9 Колбы мерные вместимостью 10; 25 и 1000 см3 по [ГОСТ 1770](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294835/4294835121.pdf), класс точности 2.

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

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

5.1.12 Мензурки вместимостью 100 и 1000 см3 по [ГОСТ 1770](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294835/4294835121.pdf), класс точности 2.

5.1.13 Микрошприцы вместимостью 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 и 1,00 см3, например, фирмы «Hamilton» (Австралия).

5.1.14 Пипетки градуированные вместимостью 2 и 5 см3 по [ГОСТ 29227](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294825/4294825414.htm).

5.1.15 Принтер любой модели.

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

- Дегазатор вакуумный для дегазирования элюентов.

- Детектор на диодной матрице (дополнительный).

**Примечание** - Детектор используется для подтверждения обнаруженных ПАУ.

- Детектор флуоресцентный.

- Колонка хроматографическая металлическая с фазой на основе силикагеля с привитыми группами С18 размером 1253,2 мм, например, фирмы «Phenomenex» (США).

- Насос градиентный высокого давления на 2 или 4 элюента.

- Устройство для автоматического отбора и ввода проб (автосэмплер), позволяющее вводить (10 - 30) мм3 пробы.

**Примечание** - Допускается использовать ручной ввод пробы.

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

5.1.18 Стаканы химические вместимостью 150 см3 по [ГОСТ 25336](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294829/4294829084.pdf).

5.1.19 Устройство для встряхивания емкостей с жидкостью любого типа, например, шюттель-аппарат на 3 места для делительных воронок вместимостью 2000 см3 фирмы «Agitelec» (Франция).

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

5.1.21 Флаконы герметично закрывающиеся с завинчивающимися крышками вместимостью 1,5 - 2 см3, снабженные прокладками с тефлоновым покрытием.

5.1.22 Форколонка с картриджем размером 153,2 мм с сорбентом на основе силикагеля с привитыми группами С18, зернением 7 мкм, например, фирмы «Perkin Elmer» (США).

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

5.1.24 Шприцы однократного применения вместимостью 2 или 5 см3.

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

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

**5.2 Реактивы и материалы**

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

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

5.2.3 Вата медицинская хирургическая хлопковая по [ГОСТ 5556](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294823/4294823455.pdf).

5.2.4 Вода дистиллированная по [ГОСТ 6709](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294846/4294846135.htm) или вода для лабораторного анализа 2 степени чистоты по [ГОСТ Р 52501](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293851/4293851789.htm) 2 степени чистоты.

5.2.5 Гексан, ч. по ТУ 6-09-3375, очищенный ([5.1.20](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i101233) и [11.2.1](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i285432)).

5.2.6 Кислота хлороводородная (кислота соляная) концентрированная, х.ч. по [ГОСТ 3118](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294824/4294824707.htm).

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

5.2.8 Натрий гидроокись, ч. по [ГОСТ 4328](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294823/4294823893.pdf).

5.2.9 Натрий сернокислый (натрия сульфат) безводный, ч.д.а. по [ГОСТ 4166](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294823/4294823944.pdf).

5.2.10 Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) ч.д.а. по [ГОСТ 244](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294829/4294829824.pdf).

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

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

**6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ**

6.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по [ГОСТ 12.1.007](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294852/4294852044.htm).

6.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по [ГОСТ Р 12.1.019](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293815/4293815820.htm).

6.3 Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с [ГОСТ 12.0.004](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294852/4294852048.htm).

6.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по [ГОСТ 12.1.004](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294852/4294852046.htm) и иметь средства пожаротушения по [ГОСТ 12.4.009](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294852/4294852006.htm).

**7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА**

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

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

**8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ**

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

**9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ**

9.1 Отбор проб воды осуществляют в соответствии с [ГОСТ Р 51592](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294844/4294844977.htm) и [ГОСТ Р 51593](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294845/4294845517.htm) в стеклянные герметично закупоривающиеся флаконы из темного стекла. Пробы снега в соответствии с [ГОСТ 17.1.5.05](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294847/4294847484.htm) переводят в талую воду при комнатной температуре. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 1 дм3.

9.2 Отобранную пробу анализируют в течение суток, если такой возможности нет, то пробу хранят в холодильнике при температуре от 2 °С до 10 °С не более 3-х суток. Пробу питьевой воды, содержащую остаточный хлор, консервируют на месте отбора, добавляя тиосульфат натрия из расчета (80 - 100) мг на 1 дм3 пробы.

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

- цель анализа, предполагаемые загрязнители;

- место, дата и время отбора;

- шифр пробы;

- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

**10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ**

**10.1 Подготовка оборудования**

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

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

Ввод пробы в колонку осуществляют с помощью автосэмплера.

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

|  |  |
| --- | --- |
| Скорость элюирования | 0,5 см3/мин |
| Объем вводимой пробы | 10 мм3 |
| Температура хроматографирования | 40 °С |

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

Хроматографирование проводится в градиентном режиме по программе, описанной в таблице [3](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i195251).

**Таблица 3 - Программа работы градиентного насоса**

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

Регистрация флуоресценции проводится с программированием длин волн возбуждения и излучения во времени (таблица [4](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i206538)).

**Таблица 4 - Программа работы флуоресцентного детектора**

| Время, мин (±3 %) | Длина волны возбуждения, нм | Длина волны излучения, нм | Коэффициент усиления фотоэлектронного умножителя, условные единицы\*) |
| --- | --- | --- | --- |
| 0 | 280 | 350 | 13 |
| 7,50 | 280 | 325 | 13 |
| 9,40 | 280 | 365 | 14 |
| 10,50 | 260 | 420 | 15 |
| 14,50 | 260 | 420 | 13 |
| 15,20 | 265 | 380 | 13 |
| 18,00 | 290 | 420 | 14 |
| 21,15 | 290 | 400 | 16 |
| 22,60 | 290 | 400 | 13 |
| 24,20 | 290 | 420 | 14 |
| 25,10 | 260 | 500 | 14 |

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

\*) при использовании хроматографа Agilent 1100.

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

**10.2 Приготовление растворов**

*10*.*2*.*1* *Раствор* *хлороводородной* *кислоты* (*соляной* *кислоты*) *молярной* *концентрации* *6* *моль/дм*

В мензурку вместимостью 100 см3 помещают 50 см3 дистиллированной воды и медленно при перемешивании добавляют 50 см3 концентрированной хлороводородной кислоты.

Срок хранения раствора - 1 год при комнатной температуре.

*10*.*2*.*2* *Раствор* *гидроокиси* *натрия* *молярной* *концентрации* *10* *моль/дм3*

В мензурку вместимостью 100 см3, содержащий (50 - 60) см3 дистиллированной воды, добавляют при перемешивании (40 ± 1) г гидроокиси натрия. После остывания доводят объем раствора до 100 см3 дистиллированной водой.

Срок хранения раствора - 3 месяца при комнатной температуре.

*10*.*2*.*3* *Приготовление* *градуировочных* *растворов*

Исходные градуировочные растворы определяемых ПАУ с массовой концентрацией 200 мкг/см3 готовят в ацетонитриле весовым методом из веществ гарантированной чистоты или используют в качестве исходного раствора ГСО или аттестованные растворы.

Промежуточные градуировочные растворы ПАУ с массовыми концентрациями, указанными в таблице [5](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i235450), готовят следующим образом: по 1 см3 исходных растворов нафталина, флуорантена, пирена и инден(1,2,3-cd)пирена помещают в мерные колбы вместимостью 10 см3 и доводят объем раствора в каждой колбе до метки ацетонитрилом; по 1 см3 остальных ПАУ помещают в мерные колбы вместимостью 25 см3 и доводят объем раствора в каждой колбе до метки ацетонитрилом.

Основной градуировочный раствор смеси ПАУ (C1) готовят в мерной колбе вместимостью 10 см3. С помощью микрошприца помещают в колбу определенные объемы промежуточных растворов (таблица [5](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i235450)) и доводят объем раствора до метки ацетонитрилом. Значения массовой концентрации каждого ПАУ в основном градуировочном растворе приведены в таблице [5](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i235450).

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

Основной градуировочный раствор смеси ПАУ (C1) хранят в морозильной камере при температуре минус (12 - 24) °С в герметично закрытой емкости не более 6 месяцев. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

**Таблица 5 - Приготовление промежуточных и основного градуировочных растворов**

| № п/п | Наименование ПАУ | Промежуточные растворы | Основной градуировочный раствор смеси ПАУ (мерная колба 10 см3) |
| --- | --- | --- | --- |
| Массовая концентрация вещества в исходном растворе, мкг/см3 | Отбираемый объем исходного раствора, см3 | Объем мерной колбы, см3 | Массовая концентрация вещества в растворе, мкг/см3 | Отбираемый объем промежуточного раствора, мм3 | Массовая концентрация вещества в растворе (C1), мкг/см3 |
| 1 | Нафталин | 200 | 1 | 10 | 20 | 150 | 0,300 |
| 2 | Аценафтен | 200 | 1 | 25 | 8 | 100 | 0,080 |
| 3 | Флуорен | 200 | 1 | 25 | 8 | 100 | 0,080 |
| 4 | Фенантрен | 200 | 1 | 25 | 8 | 100 | 0,080 |
| 5 | Антрацен | 200 | 1 | 25 | 8 | 20 | 0,016 |
| 6 | Флуорантен | 200 | 1 | 10 | 20 | 150 | 0,300 |
| 7 | Пирен | 200 | 1 | 10 | 20 | 150 | 0,300 |
| 8 | Бенз(а)антрацен | 200 | 1 | 25 | 8 | 100 | 0,080 |
| 9 | Хризен | 200 | 1 | 25 | 8 | 50 | 0,040 |
| 10 | Бенз(в)флуорантен | 200 | 1 | 25 | 8 | 100 | 0,080 |
| 11 | Бенз(к)флуорантен | 200 | 1 | 25 | 8 | 20 | 0,016 |
| 12 | Бенз(а)пирен | 200 | 1 | 25 | 8 | 20 | 0,016 |
| 13 | Дибенз(а, h)антрацен | 200 | 1 | 25 | 8 | 100 | 0,080 |
| 14 | Бенз(g, h, i)перилен | 200 | 1 | 25 | 8 | 100 | 0,080 |
| 15 | Инден(1,2,3-cd)пирен | 200 | 1 | 10 | 20 | 150 | 0,300 |

Градуировочные растворы С2, С3, С4 и С5 готовят из основного градуировочного раствора путем разбавления ацетонитрилом. Для этого во флаконы ([5.1.21](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i112782)) помещают последовательно 300; 200; 150 и 50 мм3 основного градуировочного раствора и добавляют соответственно 700; 800; 850 и 950 мм3 ацетонитрила, флаконы герметично закрывают. Общий объем каждого приготовленного градуировочного раствора составляет 1000 мм3. Массовые концентрации градуировочных растворов приведены в таблице [6](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i241573).

Градуировочные раствора С2 - С5 хранят в морозильной камере при температуре минус (12 - 24) °С в герметично закрытых емкостях не более 6 месяцев. Перед использованием градуировочные растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

**Таблица 6 - Массовые концентрации градуировочных растворов**

| **№ п/п** | **Наименование ПАУ** | **Массовая концентрация градуировочного раствора, мкг/см3** |
| --- | --- | --- |
| С1 (основной раствор) | C2 | С3 | C4 | C5 |
| 1 | Нафталин | 0,300 | 0,0900 | 0,0600 | 0,0450 | 0,0150 |
| 2 | Аценафтен | 0,080 | 0,0240 | 0,0160 | 0,0120 | 0,0040 |
| 3 | Флуорен | 0,080 | 0,0240 | 0,0160 | 0,0120 | 0,0040 |
| 4 | Фенантрен | 0,080 | 0,0240 | 0,0160 | 0,0120 | 0,0040 |
| 5 | Антрацен | 0,016 | 0,0048 | 0,0032 | 0,0024 | 0,0008 |
| 6 | Флуорантен | 0,300 | 0,0900 | 0,060 | 0,0450 | 0,0150 |
| 7 | Пирен | 0,300 | 0,0900 | 0,060 | 0,0450 | 0,0150 |
| 8 | Бенз(а)антрацен | 0,080 | 0,0240 | 0,0160 | 0,0120 | 0,0040 |
| 9 | Хризен | 0,040 | 0,0120 | 0,0080 | 0,0060 | 0,0020 |
| 10 | Бензо(в)флуорантен | 0,080 | 0,0240 | 0,0160 | 0,0120 | 0,0040 |
| И | Бензо(к)флуорантен | 0,016 | 0,0048 | 0,0032 | 0,0024 | 0,0008 |
| 12 | Бензо(a)пирен | 0,016 | 0,0048 | 0,0032 | 0,0024 | 0,0008 |
| 13 | Дибенз(а, h)антрацен | 0,080 | 0,0240 | 0,0160 | 0,0120 | 0,0040 |
| 14 | Бензо(g, h, i)перилен | 0,080 | 0,0240 | 0,0160 | 0,0120 | 0,0040 |
| 15 | Инден(1,2,3-cd)ирен | 0,300 | 0,0900 | 0,0600 | 0,0450 | 0,0150 |

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

**10.3 Установление градуировочной характеристики**

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

Каждый градуировочный раствор хроматографируют дважды при условиях, указанных в [10.1](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i188504), рассчитывая среднее значение площади пика для пяти градуировочных растворов. Затем с помощью программного модуля градуировки управляющей программы строится градуировочный график (с использованием метода наименьших квадратов). По оси абсцисс откладывается массовая концентрация каждого измеряемого ПАУ (*Сi*) в градуировочном растворе, а по оси ординат усредненные площади пиков (*Si*) определяемого ПАУ (стандартного образца). Для каждого измеряемого ПАУ получают градуировочный график и относительный градуировочный коэффициент *Аi*, который используют при обработке результатов измерений.

Градуировку хроматографа проводят не реже 1 раза в 6 месяцев, а также при смене хроматографической колонки, после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования, времени удерживания и/или нестабильность градуировочной характеристики ([10.4](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i261245)).

**10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики**

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

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

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

Определяемые ПАУ идентифицируют по абсолютным временам удерживания.

**10.5 Установление поправочных коэффициентов**

Образцы для установления поправочных коэффициентов, учитывающих потери при пробоподготовке, готовят с использованием дистиллированной воды и аттестованных растворов с массовыми концентрациями определяемых органических веществ (см. табл. [1](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i23181)) соответствующими нижней границе, верхней границе и середине диапазона измерений. Поправочные коэффициенты устанавливаются для каждого типа пробоподготовки ([11.3.1](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i292387) и [11.3.2](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i301170)).

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



где:

*Хi* - измеренное значение массовой концентрации определяемого вещества в *i*-ом образце, мкг/дм3;

*С*п*i* - аттестованное значение массовой концентрации определяемого вещества в *i*-ом образце, мкг/дм3.

Для каждой выбранной точки диапазона измерений используют не менее 10 образцов с одинаковой массовой концентрацией и рассчитывают *K*п*i* для каждого выбранного результата. Поправочный коэффициент *K*п*i*cp, учитывающий потери при пробоподготовке, для всего диапазона измерении рассчитывают как среднее арифметическое значение полученных коэффициентов *K*п*i*. Поправочный коэффициент обязательно устанавливают при внедрении методики и используют при обработке результатов измерений (пункт [12](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i318283)).

Поправочный коэффициент (*K*п*i*) проверяют при смене оператора, осуществляющего пробоподготовку, путем анализа образцов для контроля в соответствии с [15.2](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i376217). При получении удовлетворительных результатов контроля используют ранее установленный *K*п*i*cp. В случае получения отрицательных результатов контроля *K*п*i*cp устанавливают заново.

**11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ**

При проведении измерений массовых концентраций ПАУ выполняют следующие операции:

**11.1 Подготовка оборудования**

Хроматографическую систему выводят на режим в соответствии с условиями, указанными в [10.1](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i188504). Компьютер устанавливают в режим измерения массовых концентраций для метода абсолютной градуировки с использованием определенных при градуировке градуировочных коэффициентов ([10.3](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i253759)).

**11.2 Подготовка реактивов**

*11*.*2*.*1* *Проверка* *чистоты* *гексана*.

Проверку чистоты каждой новой партии очищенного гексана осуществляют с помощью хроматографа. Для этого в коническую колбу вместимостью 100 см3 помещают 75 см3 гексана и упаривают до объема приблизительно 0,5 - 1 см3 на песчаной бане при температуре (60 ± 5) °С в токе воздуха. Остаток экстракта количественно переливают во флакон вместимостью 2 см3 ([5.1.21](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i112782)) и осторожно выпаривают в токе воздуха до едва заметных следов гексана (нельзя упаривать досуха!). Затем флакон оставляют на столе вытяжного шкафа до полного улетучивания гексана. По окончании упаривания во флакон добавляют 0,5 см3 ацетонитрила и герметично закрывают.

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

**Примечание**- В случае необходимости дополнительной очистки гексана в лаборатории гексан перегоняют с помощью установки ([5.1.20](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i101233)), отбрасывая первую и последнюю порцию отгона.

*11*.*2*.*2* *Проверка* *чистоты* *сульфата* *натрия*

Проверку чистоты каждой новой партии сульфата натрия осуществляют с помощью хроматографа. Для этого 75 см3 гексана пропускают через коническую воронку с безводным натрием сернокислым (слой 3 - 4 см), на дно конусной части воронки следует положить немного ваты, и упаривают до объема приблизительно 0,5 - 1 см3 на песчаной бане при температуре (60 ± 5) °С в токе воздуха. Остаток экстракта количественно переливают во флакон вместимостью 2 см3 ([5.1.21](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i112782)) и осторожно выпаривают в токе воздуха до едва заметных следов гексана (нельзя упаривать досуха!). Затем флакон оставляют на столе вытяжного шкафа до полного улетучивания гексана. По окончании упаривания во флакон добавляют 0,5 см3 ацетонитрила и герметично закрывают.

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

**11.3 Подготовка пробы**

*11*.*3*.*1* *Подготовка* *пробы* *сточной* *воды*

Анализ сточных вод проводится следующим образом: отмеряют мензуркой 1000 см3 пробы воды. С помощью индикаторной бумаги измеряют рН. В том случае, если значение рН выходит за диапазон (6 - 7) ед. рН, то при перемешивании добавляют по каплям раствор хлороводородной кислоты ([10.2.1](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i211118).) или раствор гидроксида натрия ([10.2.2](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i222426).) и доводят рН до нужного значения. Затем содержимое мензурки переносят в делительную воронку вместимостью 2 дм3, добавляют 75 см3 гексана и проводят экстракцию с помощью шюттель-аппарата со скоростью (60 - 80) встряхиваний в минуту в течение 10 мин. Затем делительную воронку оставляют в покое на (10 - 15) минут до полного разделения слоев. Далее сливают воду, а гексановый экстракт собирают в химический стакан вместимостью 150 см3. Затем делительную воронку обмывают небольшим количеством гексана, смыв добавляют к экстракту.

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

Далее экстракт пропускают через коническую воронку с безводным сульфатом натрия (слой 3 - 4 см), на дно конусной части воронки следует положить немного ваты. Осушенный экстракт собирают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см3. Затем экстракт упаривают на песчаной бане при температуре (60 ± 5) °С в токе воздуха до объема приблизительно 0,5 - 1 см3. Остаток экстракта количественно переливают во флакон вместимостью 2 см3 ([5.1.21](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i112782)) и осторожно выпаривают в токе воздуха ([5.1.6](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i84209)) до едва заметных следов гексана (нельзя упаривать досуха!). Затем флакон оставляют на столе вытяжного шкафа до полного улетучивания гексана. По окончании упаривания во флакон добавляют 0,5 см3 ацетонитрила и герметично закрывают.

*11*.*3*.*2* *Подготовка* *пробы* *питьевой* *или* *природной* *воды*

Для анализа питьевых или природных вод используется техника микроэкстракции. Перед проведением микроэкстракции необходимо проверить значения рН. Для этого отмеряют мензуркой 1000 см3 пробы воды и с помощью индикаторной бумаги измеряют рН. В том случае, если значение рН выходит за диапазон (6 - 7) ед. рН, то при перемешивании добавляют по каплям раствор хлороводородной кислоты ([10.2.1](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i211118)) или раствор гидроокиси натрия ([10.2.2](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i222426)) и доводят рН до нужного значения.

Затем содержимое мензурки переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см3, пипеткой добавляют 5 см3 гексана и проводят интенсивное перемешивание пробы в течение 30 минут с помощью магнитной мешалки ([5.1.11](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i92535)). После окончания перемешивания к пробе добавляют дистиллированную воду с таким расчетом, чтобы гексановый слой собрался в верхней части мерной колбы. Колбу оставляют в покое на 5 - 10 минут до полного разделения слоев. Если слои плохо отделяются друг от друга (чаще всего это наблюдается при анализе природных вод), то к пробе добавляется по каплям небольшое количество метанола до полного разделения слоев. Затем из верхней части колбы отбирают гексановый экстракт с помощью шприца однократного применения вместимостью 2 или 5 см3 и помещают экстракт в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 50 см3. Коническую колбу с экстрактом закрывают пленкой «Parafilm M» ([5.2.11](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i124777)). Собранный экстракт выдерживают не менее 2-х часов в морозильной камере при температуре минус (12 - 24) °С. Это обеспечивает переход воды, которая осталась в экстракте, в лед, образующийся на стенках колбы. После этого экстракт быстро переливают в чистые колбы того же объема. Затем экстракт упаривают на песчаной бане с температурой (60 ± 5) °С в токе воздуха до объема приблизительно 0,5 - 1 см3. Остаток экстракта количественно переливают во флакон вместимостью 2 см3 ([5.1.21](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i112782)) и осторожно выпаривают в токе воздуха до едва заметных следов гексана (нельзя упаривать досуха!). Затем флакон оставляют на столе вытяжного шкафа до полного улетучивания гексана. По окончании упаривания во флакон добавляют 0,5 см3 ацетонитрила и герметично закрывают.

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

**11.4 Проведение измерений**

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

Определяемые ПАУ идентифицируют по абсолютным временам удерживания в соответствии с градуировкой ([10.3](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i253759)). В случае, когда массовая концентрация определяемого ПАУ в экстракте выше, чем максимальная массовая концентрация градуировочной характеристики, экстракт следует разбавить ацетонитрилом и провести измерение массовой концентрации разбавленного экстракта. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления.

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

**12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ**

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



где:

*Xi* - содержание определяемого ПАУ в пробе, мкг/дм3;

*Si* - площадь пика определяемого ПАУ в анализируемом экстракте, мВс;

*V*э - объем экстракта, см3;

*Ai* - относительный градуировочный коэффициент, мВссм3/мкг ([10.3](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i253759));

*V*a - объем анализируемой пробы воды, дм3;

*K*п*i*cp - поправочный коэффициент, учитывающий потери определяемого ПАУ при пробоподготовке.

**13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ**

Результаты количественного анализа в протоколах анализов представляют в виде:

*X*1 ± , мкг/дм3, (Р = 0,95),

где  - значение характеристики погрешности, которое рассчитывают по формуле  = 0,01*Х*1

 - значение показателя точности (таблица [2](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i56996)).

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

при массовой концентрации

|  |
| --- |
| от 0,001 до 0,01 мкг/дм3                             - 0,0001 мкг/дм3; |
| свыше 0,01 до 0,1 мкг/дм3                          - 0,001 мкг/дм3; |
| свыше 0,1 до 1 мкг/дм3                               - 0,01 мкг/дм3; |
| свыше 1 до 10 мкг/дм3                                - 0,1 мкг/дм3; |
| свыше 10 до 500 мкг/дм3                            - 1 мкг/дм3. |

**14 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ**

14.1 При получении двух результатов измерений (*Х*1, *Х*2) в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями [ГОСТ Р ИСО 5725-6](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294845/4294845434.htm) (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:



Значения пределов повторяемости (r) приведены в таблице [7](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i356702).

14.2 При получении результатов измерений в двух лабораториях (*Х*лаб1, *Х*лаб2) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями [ГОСТ Р ИСО 5725-6](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294845/4294845434.htm) (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:



Значения пределов воспроизводимости (R) приведены в таблице [7](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i356702).

**Таблица 7 - Диапазон измерений, значения предела повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности Р = 0,95**

| Диапазон измерений, мкг/дм3 | Предел повторяемости(при *n* = 2 и Р = 0,95) r, % | Предел воспроизводимости(при *n* = 2 и Р = 0,95) R, % |
| --- | --- | --- |
| Нафталин |  |  |
| от 0,02 до 5,0 вкл. | 49 | 59 |
| св. 5,0 до 500 вкл. | 28 | 34 |
| Аценафтен |  |  |
| от 0,006 до 5,0 вкл. | 45 | 55 |
| св. 5,0 до 50 вкл. | 34 | 41 |
| Флуорен |  |  |
| от 0,006 до 5,0 вкл. | 48 | 57 |
| св. 5,0 до 100 вкл. | 31 | 38 |
| Фенантрен |  |  |
| от 0,006 до 5,0 вкл. | 45 | 56 |
| св. 5,0 до 250 вкл. | 31 | 38 |
| Антрацен |  |  |
| от 0,001 до 1,0 вкл. | 42 | 59 |
| св. 1,0 до 100 вкл. | 29 | 41 |
| Флуорантен |  |  |
| от 0,02 до 5,0 вкл. | 50 | 62 |
| св. 5,0 до 250 вкл. | 34 | 41 |
| Пирен |  |  |
| от 0,02 до 5,0 вкл. | 45 | 56 |
| св. 5,0 до 250 вкл. | 29 | 36 |
| Бенз(а)антрацен |  |  |
| от 0,006 до 5,0 вкл. | 49 | 60 |
| св. 5,0 до 50 вкл. | 31 | 39 |
| Хризен |  |  |
| от 0,003 до 5,0 вкл. | 50 | 62 |
| св. 5,0 до 50 вкл. | 32 | 39 |
| Бенз(в)флуорантен |  |  |
| от 0,006 до 5,0 вкл. | 49 | 60 |
| св. 5,0 до 20 вкл. | 29 | 41 |
| Бенз(к)флуорантен |  |  |
| от 0,001 до 1,0 вкл. | 42 | 59 |
| св. 1,0 до 20 вкл. | 28 | 34 |
| Бенз(а)пирен |  |  |
| от 0,001 до 1,0 вкл. | 42 | 59 |
| св. 1,0 до 20 вкл. | 25 | 32 |
| Дибенз(а, h)антрацен |  |  |
| от 0,006 до 5,0 вкл. | 45 | 56 |
| Бенз(q, h, i)перилен |  |  |
| от 0,006 до 5,0 вкл. | 45 | 56 |
| Инден(1,2,3-cd)пирен |  |  |
| от 0,02 до 0,1 вкл. | 50 | 77 |
| св. 0,1 до 10 вкл. | 50 | 64 |

**15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ**

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

- контроль стабильности результатов измерений путем контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и погрешности в соответствии с рекомендациями [ГОСТ Р ИСО 5725](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294845/4294845434.htm) (часть 6). Образец для контроля готовят с использованием ГСО. Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

При отсутствии ГСО допускается использование веществ гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 98 % или аттестованных растворов соотносительной погрешностью не более 4 %, например, фирм «Supelco», «ChemService», «Dr. Ehrenstorfer» или любой другой.

- оперативный контроль процедуры измерения путем оценки погрешности, например, с использованием образцов для контроля ([15.2](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i376217)).

**15.2 Оперативный контроль процедуры измерений с применением образцов для контроля**

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

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры (*K*к*i*) с нормативом контроля (*Ki*).

Результат контрольной процедуры *K*к*i* рассчитывают по формуле

*K*к*i* = |*Xi* - *Ci*|,

где *Xi* - результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в образце для контроля;

*Ci* - аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля.

Норматив контроля *Кi* рассчитывают по формуле

*Ki* = л*i*,

где л*i* - характеристика погрешности аттестованного значения определяемого компонента в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики

**Примечание** - На первом этапе проведения контроля после внедрения методики допускается считать л*i* = 0,84*i*, где *i* - приписанная характеристика погрешности методики, которую рассчитывают по формуле

*i* = 0,01*Ci*

Значения  приведены в таблице [2](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293788/4293788735.htm#i56996).

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

*K*к*i*  *Ki*

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

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

**ПРИЛОЖЕНИЕ 1**

**БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА ПИТЬЕВОЙ И ПРИРОДНОЙ ВОДЫ**



**ПРИЛОЖЕНИЕ 2**

**БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА СТОЧНОЙ ВОДЫ**



**ПРИЛОЖЕНИЕ 3**

**Пример типичной хроматограммы градуировочного раствора смеси ПАУ**



**Примечание** - Хроматограмма получена на хроматографе Agilent 1100.