

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**



**И.о. директора**

**И.о. директора**

**Федеральный центр анализа**

**и мониторинга техногенного воздействия»**

**А.Г.Кудрявцев**

**12 декабря 2017 г**

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ  
МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ  
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД  
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**ПНД Ф 14.1:2:4.57-96**

**Методика допущена для целей государственного  
экологического контроля**

**МОСКВА  
(издание 2017 г.)**

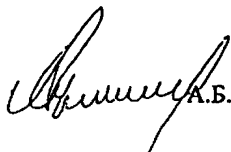
Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика измерений аттестована Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» Уральского отделения РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.310657 от 12.05.2015), рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики введено в действие взамен ПНД Ф предыдущего издания и действует со 2 июля 2018 года до выхода нового издания.

Методика зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений. Информация о методике представлена на сайтах [www.fundmetrology.ru](http://www.fundmetrology.ru) в разделе «Сведения об аттестованных методиках (методах) измерений» и [www.rossalab.ru](http://www.rossalab.ru) в разделе «Методики анализа».

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО»



А.Б. Сучков

**Разработчик:**

© ЗАО «РОСА», 1996

Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7, стр. 35

Телефон: (495) 502-44-22, телефон/факс: (495) 439-52-13

[http:// www.rossalab.ru](http://www.rossalab.ru)

e-mail: [quality@rossalab.ru](mailto:quality@rossalab.ru)

---

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

## 1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику измерений массовых концентраций ароматических углеводородов (бензола и его производных) методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора в пробах питьевых, природных и сточных вод.

**Примечание** – Под питьевыми водами подразумеваются воды централизованных и нецентрализованных систем водоснабжения, воды расфасованные в емкости (упакованная питьевая вода), минеральные воды. Под природными водами подразумеваются поверхностные и подземные воды, в том числе источники питьевого водоснабжения, грунтовые, талые, атмосферные осадки (дождь, снег, град). Под сточными водами подразумеваются воды производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные.

Допускается применение методики для анализа вод бассейнов и аквапарков, технических вод (открытых и закрытых систем технического водоснабжения, восстановленных), вытжек (из материалов, используемых в системах водоснабжения, из продукции, изготовленной из полимерных материалов, из укупорочных материалов, из продукции текстиля, меха и кожи, из материалов, используемых при изготовлении игрушек и прочей продукции).

Диапазоны измерений определяемых показателей приведены в таблице 1. Блок-схема проведения анализа приведена в приложении А.

## 2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-2015 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

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

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

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

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

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

ГОСТ 3022-80 Водород технический. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб.

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

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 56237-2014 Вода питьевая. Отбор проб на станциях

водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах.

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

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

МУ 2.1.4.2898-11 Методические указания. Санитарно-эпидемиологические исследования (испытания) материалов, реагентов и оборудования, используемых для водоочистки и водоподготовки.

МУК 4.1/4.3.2038-05 Методы контроля. Химические факторы/физические факторы. Санитарно-эпидемиологическая оценка игрушек. Методические указания.

ТУ 51-940-80 Гелий газообразный (сжатый).

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 погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

**Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений определяемых показателей, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости**

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm \delta$ , %
<b>Бензол</b>			
от 0,005 до 0,05 включ.	14	21	42
св. 0,05 до 0,5 включ.	12	17,5	35
св. 0,5 до 40 включ.	8	12	24
<b>Толуол</b>			
от 0,005 до 0,01 включ.	16	24	48
св. 0,01 до 0,05 включ.	12	18	36
св. 0,05 до 0,5 включ.	8	12,5	25
св. 0,5 до 40 включ.	6	8,5	17

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm \delta$ , %
<b>Этилбензол</b>			
от 0,0025 до 0,005 включ.	16	24	48
св. 0,005 до 0,05 включ.	12	17,5	35
св. 0,05 до 40 включ.	8	12,5	25
<b>о-Ксилол</b>			
от 0,0025 до 0,005 включ.	15	22,5	45
св. 0,005 до 0,2 включ.	10	15	30
св. 0,2 до 40 включ.	7	10	20
<b>м-Ксилол</b>			
от 0,0025 до 0,005 включ.	15	22,5	45
св. 0,005 до 0,2 включ.	10	15	30
св. 0,2 до 40 включ.	7	10	20
<b>п-Ксилол</b>			
от 0,0025 до 0,005 включ.	15	22,5	45
св. 0,005 до 0,2 включ.	10	15	30
св. 0,2 до 40 включ.	7	10	20
<b>Стирол</b>			
от 0,005 до 0,01 включ.	15	22,5	45
св. 0,01 до 0,5 включ.	9	14	28
св. 0,5 до 40 включ.	7	10	20

#### 4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения массовой концентрации бензола и его производных выполняют путем анализа равновесной паровой фазы («Head Space») пробы воды методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора с последующей идентификацией по временам удерживания и определением массовых концентраций индивидуальных веществ по установленным градуировочным характеристикам.

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

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, стандартные образцы.

##### 5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

5.1.1 Весы лабораторные общего назначения специального или высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 303 г по

ГОСТ OIML R 76-1 или по ГОСТ Р 53228.

5.1.2 Хроматограф газовый, например «Agilent 7890B» фирмы «Agilent Technologies» в комплекте:

- детектор пламенно-ионизационный.

- устройство для автоматического термостатирования, отбора и ввода проб (автосэмплер) для анализа равновесного пара (Head-Space), Agilent G 7697A фирмы «Agilent Technologies» (с вводом пробы с помощью петли).

- колонка хроматографическая капиллярная кварцевая длиной 25 м, диаметром 0,32 мм, толщиной пленки 0,25 мкм с фазой  $\beta$ -циклодекстрин, например CP-Chirasil-DEX CB фирмы «Varian» или DB-FFAP.

**Примечание 1** – Допускается использовать колонку с другой неподвижной фазой и другими размерами, если эта колонка обеспечивает удовлетворительное разделение определяемых соединений и не ухудшает метрологические характеристики методики.

**Примечание 2** – Допускается использовать хроматограф любой марки, позволяющий проводить хроматографический анализ в условиях, приведенных в п. 10.1, с необходимой чувствительностью, не ухудшая метрологические характеристики методики.

5.1.3 Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или воды для лабораторного анализа степени чистоты 2 по ГОСТ Р 52501.

5.1.4 Компьютер персональный, позволяющий работать с программным обеспечением для управления хроматографом, сбора информации и обработки хроматограмм.

5.1.5 Принтер любой модели.

5.1.6 Устройство для обжима алюминиевых колпачков диаметром 20 мм на горлышке флакона (например, фирмы «Agilent Technologies»).

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

## 5.2 Лабораторная посуда

5.2.1 Колбы мерные с притертыми пробками вместимостью 10 и 50 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770, класс точности 2.

5.2.2 Микрошприцы вместимостью 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,5 и 1,0 см<sup>3</sup>, например фирмы «Hamilton».

5.2.3 Пипетки градуированные вместимостью 1; 5; 10; 15 и 25 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29227, класс точности 2.

5.2.4 Флаконы, герметично закрывающиеся, вместимостью 20 см<sup>3</sup> в комплекте с алюминиевыми колпачками и резиновыми прокладками с тефлоновым покрытием.

## 5.3 Реактивы и материалы

5.3.1 Гелий сжатый по ТУ 51-940.

5.3.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты) (далее – вода дистиллированная).

5.3.3 Водород сжатый по ГОСТ 3022.

5.3.4 Воздух сжатый по ТУ 6-21.

5.3.5 Метанол квалификации «для спектроскопии», например фирмы «MERCCK» или любого другого производителя.

**Примечание** – Допускается использовать для разбавления проб и приготовления градуировочных растворов воду питьевую (расфасованную в емкости) из подземных источников, не содержащую определяемые в методике ароматические соединения, например, «Evian» (Франция).

**5.4 Стандартные образцы. Аттестованные растворы. Вещества гарантированной чистоты**

Стандартные образцы бензола, толуола, этилбензола, о-ксилола, м-ксилола, п-ксилола, стирола (СО) в виде чистых веществ с содержанием основного вещества не менее 98 % или в виде растворов в метаноле с относительной погрешностью аттестованного значения не более  $\pm 5$  %.

**Примечания** –

1 Допускается использование веществ гарантированной чистоты импортного производства, например фирм «ChemService», «Supelco» и др.

2 Допускается использование утвержденных типов средств измерений любых производителей, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

3 Допускается использование оборудования, материалов и реактивов с характеристиками, не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортных.

## **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.

6.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019.

6.3 Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

6.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

## **7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА**

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие среднее специальное или высшее образование химического профиля, владеющие методом хроматографического анализа, знающие конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

## 8 УСЛОВНЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20 – 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 31861 и ГОСТ Р 56237 в герметично закрывающиеся стеклянные флаконы, заполняя их до пробки. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 50 см<sup>3</sup>.

9.2 Отобранную пробу анализируют в течение суток с момента отбора. Вытяжку анализируют в течение суток с момента приготовления. Если в указанный срок анализ не начат, то проба воды и вытяжки может дополнительно храниться при температуре (2 – 10) °С в течение 5 суток.

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

- место, дата и время отбора;
- цель анализа;
- шифр пробы;
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

## 10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 10.1 Подготовка аппаратуры

Подготовку хроматографа 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 газа-носителя используют гелий.

*Рекомендуемые параметры хроматографического анализа для газового хроматографа «Agilent»*

Температура детектора	250 – 300 °С
Температура испарителя	200 °С
Температура термостата колонок	
начальная	40 – 45 °С
конечная	90 °С
Скорость подъема температуры	5 – 10 °С/мин
Термостатирование при начальной температуре	4 – 6 мин



Термостатирование при конечной температуре	1 мин
Расходы газов	
газа-носителя	2 см <sup>3</sup> /мин
водорода	30 см <sup>3</sup> /мин
воздуха	300 см <sup>3</sup> /мин
Скорость поддувочного газа (гелия) (Make-up) –	28 см <sup>3</sup> /мин
Деление потока в инжекторе	1:5 – 1:10

*Рекомендуемые параметры autosмплера Agilent G 7697A*

Время термостатирования пробы	15 – 20 мин
Заполняемая образцом петля	1 – 3 см <sup>3</sup>
Газ, создающий давление во флаконе	гелий
Продолжительность выдержки под давлением	0,40 мин
Продолжительность заполнения иглы	0,20 мин
Период уравнивания в петле	0,10 мин
Продолжительность введения образца	1 мин
Температура термостата	90 °С
Температура клапана	105 °С
Температура переходной линии	115 °С

Примечание – Допускается изменять условия хроматографирования в зависимости от номенклатуры определяемых ароматических углеводородов и используемой хроматографической колонки.

## 10.2 Подготовка хроматографической колонки

Капиллярную колонку с неподвижной фазой кондиционируют в соответствии с инструкцией, прилагаемой к колонке. Завершив кондиционирование, колонку охлаждают, подсоединяют к детектору и выводят хроматограф на рабочий режим.

## 10.3 Приготовление градуировочных растворов

### 10.3.1 Основные градуировочные растворы определяемых веществ в метаноле с массовой концентрацией 1000 мкг/см<sup>3</sup>

Растворы готовят весовым методом из веществ гарантированной чистоты или используют в качестве основных растворов стандартные образцы в виде растворов в метаноле.

Приготовленные основные растворы и стандартные образцы после вскрытия ампулы хранят не более 3 месяцев в герметично закупоренных флаконах при температуре минус (18 – 24) °С, если в документации на стандартные образцы не указаны другие условия хранения вскрытых ампул.

*10.3.2 Промежуточный градуировочный раствор №1 с массовой концентрацией каждого из определяемых веществ 5 мкг/см<sup>3</sup>*

Раствор готовят разведением основных градуировочных растворов метанолом. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup>, содержащую (3 – 5) см<sup>3</sup> метанола, микрошприцем последовательно вносят по 0,05 см<sup>3</sup> основного градуировочного раствора каждого из определяемых веществ и доводят объем раствора до метки метанолом.

Промежуточный градуировочный раствор хранят не более 3 месяцев в холодильнике при температуре минус (18 – 24) °С в герметично закрытой емкости. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

*10.3.3 Промежуточный градуировочный раствор №2 с массовой концентрацией каждого из определяемых веществ 50 мкг/см<sup>3</sup>*

Раствор готовят разведением основных градуировочных растворов метанолом. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup>, содержащую (3 – 5) см<sup>3</sup> метанола, микрошприцем последовательно вносят по 0,5 см<sup>3</sup> основного градуировочного раствора каждого из определяемых веществ и доводят объем раствора до метки метанолом.

Промежуточный градуировочный раствор хранят не более 3 месяцев в холодильнике при температуре минус (18 – 24) °С в герметично закрытой емкости. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

*10.3.4 Градуировочные растворы*

Градуировку хроматографа проводят по шести градуировочным растворам: С<sub>1</sub>, С<sub>2</sub>, С<sub>3</sub>, С<sub>4</sub>, С<sub>5</sub> и С<sub>6</sub> (табл. 2). Градуировочные растворы о-ксилола, м-ксилола, п-ксилола, этилбензола, бензола, толуола и стирола готовят непосредственно перед использованием. Растворы с массовыми концентрациями С<sub>1</sub>, С<sub>2</sub> и С<sub>3</sub> готовят из промежуточного градуировочного раствора №1 (10.3.2). Для этого в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают необходимое количество промежуточного раствора (табл. 2) и доводят объемы растворов до метки дистиллированной водой.

Растворы с массовыми концентрациями С<sub>4</sub>, С<sub>5</sub> и С<sub>6</sub> готовят из промежуточного раствора №2 (10.3.3). Для этого в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают необходимое количество промежуточного раствора №2 (табл. 2) и доводят объемы растворов до метки дистиллированной водой.

При установлении градуировочной характеристики о-ксилола, м-ксилола, п-ксилола и этилбензола используют результаты хроматографирования градуировочных растворов С<sub>1</sub>, С<sub>2</sub>, С<sub>3</sub>, С<sub>4</sub>, С<sub>5</sub> и С<sub>6</sub>. При установлении градуировочной характеристики бензола, толуола и стирола используют результаты хроматографирования растворов С<sub>2</sub>, С<sub>3</sub>, С<sub>4</sub>, С<sub>5</sub> и С<sub>6</sub>.

Т а б л и ц а 2 – Приготовление градуировочных растворов (С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>)

Градуировочный раствор	Массовая концентрация ароматических соединений в градуировочном растворе, мг/дм <sup>3</sup>	Объем промежуточного градуировочного раствора №1 (5 мкг/см <sup>3</sup> ), см <sup>3</sup>	Объем промежуточного градуировочного раствора №2 (50 мкг/см <sup>3</sup> ), см <sup>3</sup>
С <sub>1</sub>	0,0025	0,025	-
С <sub>2</sub>	0,0050	0,050	-
С <sub>3</sub>	0,1	1,00	-
С <sub>4</sub>	0,2	-	0,20
С <sub>5</sub>	0,5	-	0,50
С <sub>6</sub>	1,0	-	1,00

Градуировочные растворы используют свежеприготовленными.

**П р и м е ч а н и е** – Допускается использовать градуировочные растворы с другими массовыми концентрациями определяемых веществ, но в пределах их диапазонов измерений, с соответствующей корректировкой схемы приготовления градуировочных растворов.

#### 10.4 Установление градуировочных характеристик

В программе управления выбирают режим измерения факторов отклика по методу абсолютной градуировки. 10 см<sup>3</sup> градуировочного раствора, отмеренного с помощью пипетки, помещают в стандартный флакон вместимостью 20 см<sup>3</sup>, герметично укупоривают, устанавливают в автосамплер и проводят хроматографирование при условиях, указанных в п. 10.1.

Анализ каждого градуировочного раствора проводят дважды. Затем с помощью программного модуля градуировки управляющей программы для каждого определяемого вещества получают градуировочный график и градуировочный коэффициент А<sub>г</sub>, который используют при вычислении результатов измерений.

Градуировку хроматографа проводят 1 раз в 6 месяцев, а также при каждой смене хроматографической колонки или после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования.

#### 10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Проверку стабильности работы хроматографа проводят в день измерения серии проб по результатам анализа одного из градуировочных растворов.

Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если полученное значение массовой концентрации градуировочного раствора отличается от заданного значения массовой концентрации градуировочного раствора не более чем на 0,84 δ (значение показателя точности δ см. в табл. 1), а время удерживания определяемого вещества в градуировочном растворе отклоняется от установленного при градуировке времени удерживания не более чем на 20 с.

**Примечание** – Допускается контроль стабильности градуировочной характеристики проводить по 1–3 определяемым веществам одного из градуировочных растворов. При выборе перечня показателей, по которому предполагается проводить контроль, принимают во внимание следующие факторы: количество определяемых веществ, частота обнаружения в реальных пробах, времена удерживания (желательно начало, середина и конец хроматограммы).

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного из градуировочных растворов, необходимо выполнить повторный анализ этого градуировочного раствора с целью исключения результатов измерения, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

## 11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений массовых концентраций бензола и его производных осуществляют следующие операции.

### 11.1 Подготовка аппаратуры

Хроматограф выводят на рабочий режим в соответствии с условиями, указанными в п. 10.1. Компьютер устанавливают в режим измерения массовых концентраций для метода абсолютной градуировки с использованием определенных при градуировке градуировочных коэффициентов.

### 11.2 Подготовка пробы и выполнение измерений

10 см<sup>3</sup> анализируемой пробы воды с помощью пипетки помещают в стандартный флакон вместимостью 20 см<sup>3</sup>, герметично закупоривают и устанавливают в карусель автосэмплера. Хроматографирование проводят при условиях, указанных в п. 10.1. Определяемые вещества идентифицируют по абсолютным временам удерживания в соответствии с градуировочной характеристикой. Отклонение абсолютного времени удерживания определяемого вещества от установленного при градуировке не должно превышать 20 сек.

Для каждой пробы выполняют по два параллельных измерения и проводят проверку приемлемости по п.14.1.

В случае, когда массовая концентрация определяемого вещества в пробе выше, чем верхняя точка градуировочной характеристики, новую порцию пробы следует разбавить дистиллированной водой и провести анализ повторно. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления.

Вытяжки готовят в соответствии с нормативными документами, регламентирующими подготовку продукции к испытаниям. Например, по МУК 4.1/4.3.2038 (приложение 2, таблица 2) готовят водные вытяжки при оценке безопасности игрушек; для материалов, используемых в системах водоснабжения, водные вытяжки готовят по МУ 2.1.4.2898 (п.4).

Пример хроматограммы определяемых веществ приведен в приложении Б.

## 12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений массовых концентраций бензола и его производных выполняют с помощью управляющей программы в соответствии с градуировочными характеристиками по формуле:

$$X_i = \frac{S_{xi}}{A_i} \cdot K_p, \quad (1)$$

где

$X_i$  – массовая концентрация определяемого  $i$ -го вещества в пробе, мг/дм<sup>3</sup>;

$S_{xi}$  – площадь пика определяемого  $i$ -го вещества, мВ·с;

$A_i$  – градуировочный коэффициент для определяемого  $i$ -го вещества, мВ·с·дм<sup>3</sup>/мг (см. п. 10.4);

$K_p$  – коэффициент разбавления пробы.

## 13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения, как правило, в протоколах исследований представляют в виде:

$$\bar{X}_i \pm \Delta_i, \text{ мг/дм}^3, P = 0,95,$$

где

$\bar{X}_i$  – среднее арифметическое значение определяемого  $i$ -го вещества в пробе, мг/дм<sup>3</sup>;

$\Delta_i$  – характеристика абсолютной погрешности  $i$ -го вещества, которую рассчитывают по формуле

$$\Delta_i = 0,01 \cdot \delta_i \cdot \bar{X}_i, \quad (2)$$

где  $\delta_i$  – значение показателя точности определяемого  $i$ -го вещества, % (таблица 2).

Результаты измерений массовой концентрации определяемого вещества округляют с точностью до:

от 0,0025 до 0,01 мг/дм <sup>3</sup> включ.	– 0,0001 мг/дм <sup>3</sup> ;
св. 0,01 до 0,1 мг/дм <sup>3</sup> включ.	– 0,001 мг/дм <sup>3</sup> ;
св. 0,1 до 1,0 мг/дм <sup>3</sup> включ.	– 0,01 мг/дм <sup>3</sup> ;
св. 1,0 до 40,0 мг/дм <sup>3</sup> включ.	– 0,1 мг/дм <sup>3</sup> .

## 14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1 При получении двух результатов измерений ( $X_{1i}$ ,  $X_{2i}$ ) в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{1i} - X_{2i}|}{X_{1i} + X_{2i}} \leq r_i \quad (3)$$

Значения пределов повторяемости ( $r_i$ ) определяемого  $i$ -го вещества приведены в таблице 3.

При выполнении условия (3) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного используют их среднее арифметическое значение. При превышении предела повторяемости используют методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14.2 При получении результатов измерений в двух лабораториях ( $X_{\text{лаб}1i}$ ,  $X_{\text{лаб}2i}$ ) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результаты измерений считают приемлемыми (согласующимися) при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{\text{лаб}1i} - X_{\text{лаб}2i}|}{X_{\text{лаб}1i} + X_{\text{лаб}2i}} \leq R_i \quad (4)$$

Значения пределов воспроизводимости ( $R_i$ ) определяемого  $i$ -го вещества приведены в таблице 3.

При выполнении условия (4) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного используют их среднее арифметическое значение. При превышении предела воспроизводимости используют методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Т а б л и ц а 3 – Относительные значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности 0,95

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости), г, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости), R, %
<b>Бензол</b>		
от 0,005 до 0,05 включ.	39	59
св. 0,05 до 0,5 включ.	34	49
св. 0,5 до 40 включ.	22	34
<b>Толуол</b>		
от 0,005 до 0,01 включ.	45	67
св. 0,01 до 0,05 включ.	34	50
св. 0,05 до 0,5 включ.	22	35
св. 0,5 до 40 включ.	17	24
<b>Этилбензол</b>		
от 0,0025 до 0,005 включ.	45	67
св. 0,005 до 0,05 включ.	34	49
св. 0,05 до 40 включ.	22	35
<b>о-Ксилол</b>		
от 0,0025 до 0,005 включ.	42	63
св. 0,005 до 0,2 включ.	28	42
св. 0,2 до 40 включ.	20	28
<b>м-Ксилол</b>		
от 0,0025 до 0,005 включ.	42	63
св. 0,005 до 0,2 включ.	28	42
св. 0,2 до 40 включ.	20	28
<b>п-Ксилол</b>		
от 0,0025 до 0,005 включ.	42	63
св. 0,005 до 0,2 включ.	28	42
св. 0,2 до 40 включ.	20	28
<b>Стирол</b>		
от 0,005 до 0,01 включ.	42	63
св. 0,01 до 0,5 включ.	25	39
св. 0,5 до 40 включ.	20	28

## 15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 В случае регулярного выполнения измерений по методике рекомендуется проводить контроль стабильности результатов измерений путем контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности с помощью контрольных карт в соответствии с рекомендациями

ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6).

Образец для контроля готовят с использованием СО или вещества гарантированной чистоты. Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

15.2 Оперативный контроль точности результатов измерений рекомендуется проводить с каждой серией проб, если анализ по методике выполняется эпизодически, а также при возникновении необходимости подтверждения результатов анализа отдельных проб (при получении нестандартного результата измерений; результата, превышающего ПДК и т.п.).

В качестве образцов для контроля используют образец, приготовленный с использованием СО или вещества гарантированной чистоты.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры ( $K_{ки}$ ) с нормативом контроля ( $K_i$ ).

Результат контрольной процедуры  $K_{ки}$  ( $\text{мг/дм}^3$ ) рассчитывают по формуле

$$K_{ки} = |X_i - C_i|, \quad (5)$$

где

$X_i$  – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого  $i$ -го вещества в образце для контроля,  $\text{мг/дм}^3$ ;

$C_i$  – заданное значение массовой концентрации определяемого  $i$ -го вещества в образце для контроля,  $\text{мг/дм}^3$ .

Норматив контроля  $K_i$  ( $\text{мг/дм}^3$ ) рассчитывают по формуле

$$K_i = \Delta_{иi}, \quad (6)$$

где  $\Delta_{иi}$  – характеристика абсолютной погрешности заданного значения массовой концентрации определяемого  $i$ -го вещества в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики,  $\text{мг/дм}^3$ .

П р и м е ч а н и е – Допускается  $\Delta_{иi}$  рассчитывать по формуле

$$\Delta_{иi} = 0,84 \cdot \Delta_i, \quad (7)$$

где  $\Delta_i$  – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (2) для заданного значения массовой концентрации определяемого  $i$ -го вещества в образце для контроля,  $\text{мг/дм}^3$ .

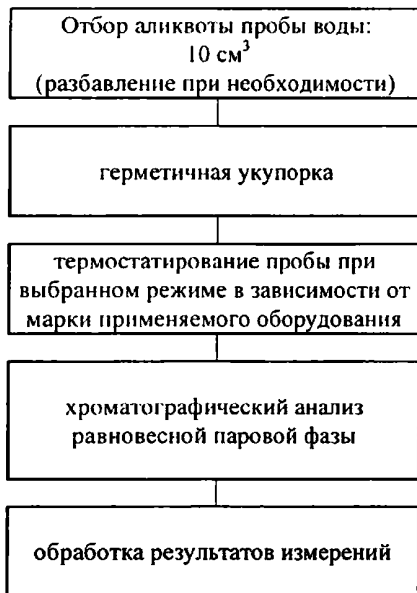
Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_{ки} \leq K_i. \quad (8)$$

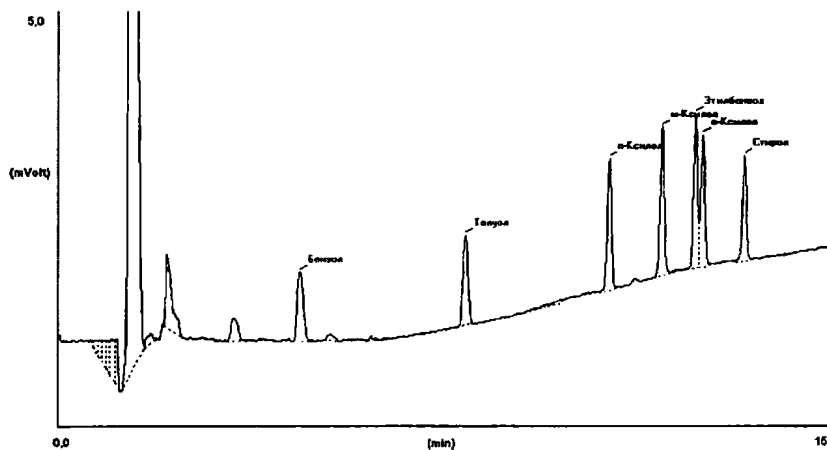
При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.



**БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА**



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б



Хроматограмма градуировочного раствора с массовой концентрацией каждого из определяемых веществ  $0,01 \text{ мг/дм}^3$  на колонке CP-Chirasil-DEX CB фирмы «Varian» длиной 25 м, диаметром 0,32 мм, толщиной пленки 0,25 мкм.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ  
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»  
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16207-046-RA.RU.310657-2017

*Методика измерений массовых концентраций ароматических углеводородов в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом,*

разработанная ЗАО «РОСА» (119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, строние 35),

предназначенная для контроля состава питьевых, природных и сточных вод,

и регламентированная в документе ПНД Ф 14.1:2:4.57-96 (издание 2017 г.) «Методика измерений массовых концентраций ароматических углеводородов в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом», утвержденном в 2017 г., на 16 стр.

Методика измерений аттестована в соответствии с приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 и ГОСТ Р 8.563.

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

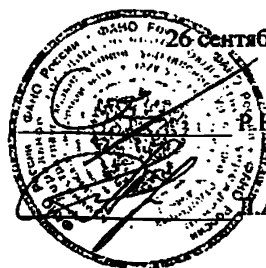
В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства

Начальник АХУ УрО РАН

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН



Р. В. Зиновьев

Т. А. Игнатенкова

## ПРИЛОЖЕНИЕ

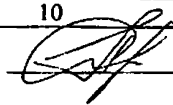
к свидетельству № 88-16207-046-RA.RU.310657-2017  
об аттестации методики (метода) измерений  
массовых концентраций ароматических углеводородов  
в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом  
на 1 листе  
(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений определяемой характеристики, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики измерений

Диапазон измерений, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm \delta$ , %
<b>Бензол</b>			
От 0,005 до 0,05 включ.	14	21	42
Св. 0,05 до 0,5 включ.	12	17,5	35
Св. 0,5 до 40 включ.	8	12	24
<b>Толуол</b>			
От 0,005 до 0,01 включ.	16	24	48
Св. 0,01 до 0,05 включ.	12	18	36
Св. 0,05 до 0,5 включ.	8	12,5	25
Св. 0,5 до 40 включ.	6	8,5	17
<b>Этилбензол</b>			
От 0,0025 до 0,005 включ.	16	24	48
Св. 0,005 до 0,05 включ.	12	17,5	35
Св. 0,05 до 40 включ.	8	12,5	25
<b>o-Ксилол</b>			
От 0,0025 до 0,005 включ.	15	22,5	45
Св. 0,005 до 0,2 включ.	10	15	30
Св. 0,2 до 40 включ.	7	10	20
<b>m-Ксилол</b>			
От 0,0025 до 0,005 включ.	15	22,5	45
Св. 0,005 до 0,2 включ.	10	15	30
Св. 0,2 до 40 включ.	7	10	20
<b>p-Ксилол</b>			
От 0,0025 до 0,005 включ.	15	22,5	45
Св. 0,005 до 0,2 включ.	10	15	30
Св. 0,2 до 40 включ.	7	10	20
<b>Стирол</b>			
От 0,005 до 0,01 включ.	15	22,5	45
Св. 0,01 до 0,5 включ.	9	14	28
Св. 0,5 до 40 включ.	7	10	20

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН



Л.А. Игнатенкова

