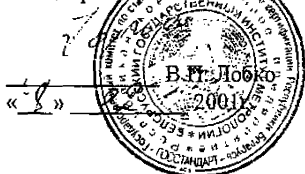


МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ САНИТАРИИ И ГИГИЕНЫ

СОГЛАСОВАНО

Зам. директора БелГИИМ



УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный  
санитарный врач  
Республики Беларусь  
зам. министра  
здравоохранения

В.И. Филионов  
11 ноября 2001 г.  
№ 128-0010

МЕТОДИКА  
выполнения измерений концентраций  
бенз(а)пирена в воде методом  
жидкостной хроматографии

*МВН.МН 1489-2001*

Директор ГУ НИИ СпГ,  
профессор



**Учреждение-разработчик:**

Государственное учреждение научно-исследовательский институт санитарии и гигиены,  
отдел физико-химических исследований  
Заведующий отделом Марусич Н.И.  
(017) 284-13-73

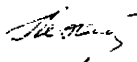
**Авторы:**

Заведующий отделом физико-  
химических исследований,  
кандидат химических наук



Н.И. Марусич

Научный сотрудник



Н.П. Левашук

**Рецензенты:**

Зав. лабораторией  
исследования вод ГорЦГЭ

А.М. Крицкая

Зав. лабораторией ФХМИ ГорЦГЭ

Н.К. Гапанович

Старший научный сотрудник  
РНПЦ по ЭОК и ЭПЦ, к.х.н.

А.Л. Перцовский

Отв. за выпуск: зав. отделом физико-химических исследований  
ГУ НИИСиГ Марусич Н.И.

**АННОТАЦИЯ**

Методика выполнения измерений концентраций бенз(а)пирена в воде основана на экстракции его из воды органическим растворителем, с последующим хроматографированием очищенного экстракта на жидкостном хроматографе в обращенно-фазовом режиме с использованием флюорисцентного детектора при длине волны возбуждения 360 нм, измерения - 420 нм, или анализатора «Флюорат-02» как флюорисцентного детектора к жидкостному хроматографу «Милихром».

Методика предназначена для санэпиднадзора Министерства здравоохранения Республики Беларусь, научно-исследовательских работ, связанных с определением бенз(а)пирена в воде.

Методика утверждена Министерством здравоохранения Республики Беларусь в качестве официального документа.

## Введение

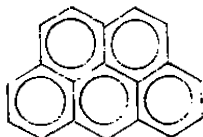
Настоящая методика устанавливает метод выполнения измерений концентраций бенз(а)пирена в природных и питьевых водах в диапазоне концентраций 0,002 - 0,1 мкг/дм<sup>3</sup>.

### 1. Краткая характеристика вещества.

Химическое название вещества - бенз(а)пирен, бензо(а)пирен, 3,4-бензо(а)пирен,

Молекулярная масса 252,32. Эмпирическая формула: C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>.

Структурная формула:



Химически чистый бенз(а)пирен представляет собой светло-желтый аморфный порошок, без запаха. Температура плавления 177С. Растворим в хлороформе, бензоле, спирте, ацетоне, ацетонитриле. Растворы его в бензоле имеют голубую флуоресценцию.  $\lambda_{max}$  поглощения - 290 нм.

Бенз(а)пирена относится к классу ароматических соединений с конденсированными кольцами, является одним из углеводородов каменноугольных смол и высококипящих фракций нефтепродуктов. Высококанцерогенное вещество, 1-го класса опасности.

ПДК в воде 0,005 мкг/дм<sup>3</sup>.

### 2. Нормы погрешности.

Настоящая МВИ обеспечивает выполнение измерения концентраций бенз(а)пирена в воде с погрешностью  $\pm 26\%$  отн. при доверительной вероятности 0,95.

Чувствительность метода по бенз(а)пирену - 0,0001 мкг в анализируемом объеме. Степень экстракции бенз(а)пирена из воды - 81%.

### 3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

#### 3.1. Средства измерений.

Жидкостной хроматограф с флуоресцентным детектором, либо жидкостной хроматограф «Милхром-4УФ»

с флуоресцентным детектором «Флуорат-02» ТУ 4321-001-20506233-94

с чувствительностью по бенз(а)пирену в ацетонитриле не менее 0,0002 мкг/см<sup>3</sup>,

СКО высот пиков - 1%

Весы аналитические ВЛР-200, 2кл

ГОСТ 24104-80Е

Меры массы, Г-2-210

ГОСТ 7328-73

Лупа измерительная ЛИ 3-10-Х, цена деления 0,1 мм

ГОСТ 25706-83

Пипетки, 1-1-2-1, 1-1-2-2, 1-2-2-5, 1-2-2-10

ГОСТ 29227-91

Колба мерная 2-100-2

ГОСТ 1770-74

Цилиндр, 1-100-2, 1-1000-2

ГОСТ 1770-74

### 3.2. Вспомогательные устройства.

Делительная воронка, ВД-1-1000	ГОСТ 25336-82
Пробирки П-2-15-14/23ХС	ГОСТ 1770-74
Стакан химический, В-1-150-ТС	ГОСТ 25336-82
Стаканчик для взвешивания, СН-34/12	ГОСТ 25336-82
Воронка лабораторная В-56-80 ХС	ГОСТ 25336-82
Колба, О-50-14/23, ТС	ГОСТ 25336-82
Колба, К <sub>н</sub> -1-100-14/29, ТС, К <sub>н</sub> -1-250-24/29,ТС	ГОСТ 25336-82
Колба, П-1-2000-29/32,ТС	ГОСТ 25336-82
Испаритель ротационный ИР-1М	ТУ 25-11-917-76

Могут быть использованы другие средства измерений и вспомогательные устройства, по точности не уступающие рекомендуемым в методике.

### 3.3. Материалы и реактивы.

Бенз(а)пирен, 98%	Фирма «Fluka»
Ацетонитрил, хч	ТУ 6-09-1092-83
Гексан, х.ч.	ТУ 6-09-3375-78
Спирт этиловый, ректификованный	ГОСТ 5962-67
Натрий сернокислый, ч.д.а.	ГОСТ 4166-76
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Фильтр безольный (красная лента)	ТУ 6-09-1678-86
Калий марганцовокислый, ч.д.а.	ГОСТ 20490-75
Ацетон, ч.д.а.	ГОСТ 2603-79
Кислота серная, ч.д.а.	ГОСТ 4204-77
Натрий гидроокись, х.ч.	ГОСТ 4328-77
Натрий хлористый, х.ч.	ГОСТ 4233-77
Калий двухромовокислый, х.ч.	ГОСТ 4220-75

Могут быть использованы реактивы-эквиваленты по квалификации не уступающие указанным в методике, не влияющие на результат измерения.

## 4. Метод измерений.

Метод определения бенз(а)пирена в воде основан на экстракции его из образца воды гексаном и определением методом жидкостной хроматографии с использованием флуоресцентного детектора при длине волны возбуждения 360 нм и измерения 420 нм, колонки, заполненной Сепароном С<sub>18</sub> и подвижной фазы ацетонитрил + вода в соотношении 85:15 (% об.)

Нафталин, антрацен, другие полиароматические соединения и коэкстрактивные вещества определению не мешают.

## 5. Требования безопасности.

Анализ по данной методике должен выполняться согласно инструкции "Основные правила безопасности работы в химических лабораториях". М., Химия, 1979 г., и инструкций по эксплуатации жидкостного хроматографа и анализатора «Флюорат-02». Растворы бенз(а)пирена должны храниться в холодильнике в герметично закупоренной емкости. По окончании работы, а также при попадании раствора на кожу или на стол не-

обходимо смыть загрязнение водой с моющим средством, а затем обработать участок кожи и рабочий стол этиловым спиртом.

#### 6. Требования к квалификации оператора.

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее специальное образование или лица со средним специальным образованием, изучившие работу на жидкостном хроматографе и настоящую методику.

#### 7. Условия выполнения измерений.

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при следующих условиях: температура воздуха ( $20 \pm 5$ ) °С, атмосферном давлении 630-800 мм.рт.ст. и влажности воздуха не более 80%.

Выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

#### 8. Подготовка к выполнению измерений.

8.1. Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка стеклянной посуды, подготовка измерительной аппаратуры, проверка растворителей на оптическую чистоту и их очистка, приготовление растворов, построение градуировочного графика, отбор проб и обработка проб воды

##### 8.2 Подготовка стеклянной посуды.

Новые пробирки, пипетки, колбы, цилиндры заливают хромовой смесью на 1-2 часа, затем промывают водопроводной водой, ополаскивают уксусом и дистиллированной водой, сушат в сушильном шкафу. После каждого анализа использованную посуду подвергают той же обработке. Чистая посуда должна храниться в закрытом виде и желательнее использовать ее только для этого анализа. Краны и шлифы делительных воронок должны быть тщательно обезжирены гексаном и обработаны хромовой смесью, затем большим количеством воды. Для смазки шлифованных поверхностей допустимо использовать дистиллированную воду или концентрированную серную кислоту.

##### 8.3. Приготовление холостой пробы для проверки чистоты реактивов.

В делительную воронку помещают 1000 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и выполняют все операции, описанные в п.9 данной МВИ. Реактивы считаются чистыми, если на хроматограмме на месте выхода бенз(а)пирена отсутствует какой-либо пик. Если он есть, то поэтапно находят источник загрязнения (гексан, дистиллированная вода, раствор хлорида натрия) и устраняют его.

##### 8.4. Очистка и контроль чистоты гексана.

В делительную воронку вливают 1000см<sup>3</sup> гексана и 20 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, энергично встряхивают ~ 3 мин. После разделения двух слоев серную кислоту сливают в стакан и выпаривают. Операцию повторяют еще дважды. Затем гексан промывается один раз 0,1н раствором едкого натра и несколько раз дистиллированной водой, до исчезновения окраски лакмусовой бумажки. Гексан подвергают перегонке.

Контроль пригодности гексана для выполнения анализа проводят путем упаривания  $150 \text{ см}^3$  его досуха на роторном испарителе, колбу смывают  $1 \text{ см}^3$  ацетонитрила.  $50 \text{ мкл}$  полученного раствора вводят в хроматограф при условиях п.8.7. Растворитель считается пригодным, если пик на месте выхода бенз(а)пирена в полученном растворе не обнаруживается. В противном случае растворитель необходимо заменить или подвергнуть тщательной перегонке вторично.

#### 8.5. Очистка ацетонитрила.

Ацетонитрил очищают от примесей, поглощающих в УФ-области, кипячением с перманганатом калия и перегонкой. В колбу вместимостью  $2 \text{ дм}^3$  помещают  $1,5 \text{ дм}^3$  ацетонитрила и  $30 \text{ г}$   $\text{KMnO}_4$ , кипятят с обратным холодильником  $1 \text{ ч}$ , перегоняют с дефлегматором, отбирая фракции по  $200 \text{ см}^3$ . Когда в кубе останется около  $200 \text{ см}^3$  продукта, перегонку прекращают. Остаток можно смешивать с новой порцией растворителя. Первую фракцию отбрасывают, а остальные проверяют на поглощение. Для этого заполняют рабочую кювету детектора по очереди водой высшей очистки и испытуемым растворителем (сравнительная кювета заполнена воздухом). Чем меньше при этом разница показаний самописца, тем выше качество растворителя. Такая очистка обеспечивает отсутствие шума на нулевой линии прибора.

#### 8.6. Приготовление растворов.

##### 8.6.1. Подвижная фаза для жидкостного хроматографа (элюент).

Элюент готовят в конической колбе на  $100 \text{ см}^3$ , куда вливают  $85 \text{ см}^3$  свежеперегнанного ацетонитрила (п.8.3.) и  $15 \text{ см}^3$  свежеперегнанного бидистиллята. Смесь хорошо перемешивают, предварительно закрыв колбу пробкой. Для дегазации колбу с элюентом помещают на  $10 \text{ мин}$  на водяную баню при  $40\text{-}50^\circ\text{C}$ , открыв при этом пробку. После охлаждения колбы до комнатной температуры, подвижная фаза готова к применению. Элюент должен быть всегда закрыт пробкой и хранят его в холодильнике.

Дегазацию можно проводить путем пропускания через него гелия с расходом  $20 \text{ см}^3/\text{мин}$  в течение  $5\text{-}10 \text{ мин}$ .

##### 8.6.2. Раствор натрия хлористого, 20% по массе.

Раствор готовят растворением  $20 \text{ г}$  хлорида натрия в  $80 \text{ см}^3$  воды. Раствор фильтруют через фильтр «розовая лента». Срок хранения  $3 \text{ месяца}$ .

##### 8.6.3. Хромовая смесь.

В фарфоровый стакан вносят  $50 \text{ г}$  двухромовокислого калия и осторожно по частям, тщательно перемешивая при этом стеклянной палочкой, вливают  $1 \text{ дм}^3$  концентрированной серной кислоты. Хромовая смесь применяется для мытья посуды.

##### 8.6.4. Основной стандартный раствор бенз(а)пирена в ацетонитриле с концентрацией $100 \text{ мкг}/\text{см}^3$ .

В стаканчике для взвешивания взвешивают  $0,01 \text{ г}$  бенз(а)пирена с точностью  $0,0001 \text{ г}$ . Количественно, с помощью ацетонитрила, переносят навеску в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , вливают  $\sim 30 \text{ см}^3$  ацетонитрила, энергично взбалтывают до полного растворения бенз(а)пирена, доводят объем в колбе до метки ацетонитрилом. Раствор хранят в холодильнике. Срок хранения  $1 \text{ год}$ .

8.6.5. Рабочий стандартный раствор бенз(а)пирена в ацетонитриле с концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup>.

Раствор указанной концентрации приготавливают соответствующим разведением основного стандартного раствора п.8.6.4. 1 см<sup>3</sup> этого раствора вносят в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>, объем до метки доводят ацетонитрилом. Используют свежеприготовленный раствор.

#### 8.6.6. Градуировочные растворы бенз(а)пирена.

Градуировочные растворы бенз(а)пирена в ацетонитриле с концентрацией 0,1; 0,05; 0,025; 0,0125; 0,01; 0,005; 0,002 мкг/см<sup>3</sup> готовят в пробирках вместимостью 15 см<sup>3</sup>, используя рабочий стандартный раствор п.8.6.5., соответственно табл.1. Растворы бенз(а)пирена и ацетонитрил в пробирки вносят пипетками. Пробирки закрывают и энергично встряхивают. Растворы используют свежеприготовленные, которые хранению не подлежат.

Таблица 1.

Номер раствора	Объем рабочего стандартного раствора, см <sup>3</sup>	Объем ацетонитрила, см <sup>3</sup>	Концентрация бенз(а)пирена в градуировочном растворе, мкг/см <sup>3</sup>
1	1,0	9,0	0,100
2	0,5	9,5	0,050
3	5 см <sup>3</sup> раствора №3	5,0	0,025
4	5 см <sup>3</sup> раствора №4	5,0	0,0125
5	2 см <sup>3</sup> раствора №3	8,0	0,010
6	5 см <sup>3</sup> раствора №6	5,0	0,005
7	4 см <sup>3</sup> раствора №7	6,0	0,002

#### 8.7. Построение градуировочного графика.

Градуировочный график, выражающий зависимость высоты хроматографического пика от концентрации бенз(а)пирена в ацетонитрильном растворе, устанавливают по шести сериям растворов, каждая из которых состоит из 7-и концентраций.

#### Условия хроматографического анализа.

##### Условия хроматографирования:

Температура термостата колонки..... комнатная  
 Скорость подачи элюента..... 150 мкл/мин  
 Объем вводимой пробы ..... 50 мкл

##### Условия детектора флуорисценции:

Длина волны возбуждения.....360 нм  
 Длина волны измерения.....420 нм

##### Условия детектора «Флюорат-02»

Канал возбуждения (320 нм)..... светофильтр №1  
 Канал регистрации (460 нм)..... светофильтр ХЗ  
 «N»..... 50

Напряжение ФЭУ

F1 - 01

F6 - 04

Параметры режима записи (размах шкалы и смещение нуля самописца) устанавливают по результатам пробного хроматографирования раствора бенз(а)пирена.

Каждый раствор бенз(а)пирена вводят в инжектор хроматографа дважды. Измеряют высоты пиков и вычисляют среднее значение двух параллельных измерений ( $h_i$ ).

Для построения градуировочного графика вычисляют среднее значение высоты пика ( $h_{\text{ср}}$ ), измеренное в шести сериях для каждой концентрации раствора бенз(а)пирена по формуле:

$$h_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=1}^6 h_i}{6}$$

Затем на ось абсцисс наносят концентрацию бенз(а)пирена ( $\text{мкг/см}^3$ ), на ось ординат - соответствующую высоту пика  $h_{\text{ср}}$  (мм).

## 9. Отбор проб

Отбор проб воды проводят в соответствии с ГОСТом 2874-82, 4979-49 в бутылки из темного стекла. Срок хранения проб - 24 ч.

## 10. Выполнение измерений

Пробу воды объемом  $1000 \text{ см}^3$  помещают в делительную воронку, приливают  $20 \text{ см}^3$  раствора хлористого натрия и  $50 \text{ см}^3$  гексана, смесь встряхивают в течение 10 мин. После расслаивания, нижний слой переносят в цилиндр, с помощью которого отмерялась проба воды, а верхний слой - в коническую колбу вместимостью  $200-250 \text{ см}^3$ . Процедуру повторяют еще дважды. Экстракты объединяют, высушивают в течение 10 мин безводным сульфатом натрия и фильтруют через фильтр «красная лента» в колбу испарителя вместимостью  $250 \text{ см}^3$ . Осушитель и фильтр промывают  $10-15 \text{ см}^3$  гексана, который присоединяют к общему фильтрату.

Экстракт упаривают на ротационном испарителе до небольшого объема при температуре не выше  $40^\circ\text{C}$ . Остаток переносят в пробирку (колбочку) вместимостью  $10-20 \text{ см}^3$ , тщательно, не менее трех раз, обмывают стенки колбы гексаном, присоединяют их к раствору в пробирке и упаривают, при тех же условиях, досуха. Сухой остаток растворяют в  $1,0 \text{ см}^3$  ацетонитрила, тщательно обмывая стенки пробирки (колбочки). Образец воды готовят в двукратной повторности. Аликвоту полученного концентрата пробы ( $50 \text{ мкл}$ ) вводят в хроматограф. Каждый экстракт хроматографируется дважды. Измеряют высоты пиков бенз(а)пирена на хроматограмме. Рассчитывают среднее значение высоты пика. По градуировочному графику находят концентрацию бенз(а)пирена в анализируемом растворе.

## 11. Обработка результатов измерений.

Концентрацию бенз(а)пирена ( $\text{мкг/дм}^3$ ) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{C_0 \cdot V_1}{V_2}, \text{ где}$$

$C_0$  - концентрация бенз(а)пирена, найденная по градуировочному графику,  $\text{мкг/см}^3$ ;

$V_2$  - объем исследуемой воды,  $\text{дм}^3$ ;

$V_1$  - объем ацетонитрильного экстракта в пробирке,  $\text{см}^3$ ;



За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений концентраций бенз(а)пирена ( $C_{ср}$ ), расхождение между значениями которых не должно превышать 14%.

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$C = C_{ср} + D$ , где  $D$  - погрешность измерения, равная 26%, которую

необходимо перевести в абсолютные единицы по формуле:  $\frac{D \times C_{ср}}{100}$

## 12. Контроль погрешности МВИ

Внутренний оперативный контроль (ВОК) показателей качества результатов измерений концентраций бенз(а)пирена в воде методом жидкостной хроматографии осуществляют с целью получения оперативной информации о качестве этих анализов и принятия при необходимости оперативных мер по его повышению. ВОК осуществляют по четырем показателям: стабильности градуировочного графика, сходимости результатов параллельных измерений, воспроизводимости результатов КХА, точности результатов анализов.

Таблица 2

Нормативы оперативного контроля для МВИ концентраций бенз(а)пирена в воде

Норматив сходимости результатов параллельных определений $d$ , %	Норматив воспроизводимости результатов КХА $D$ , %	Точность результатов анализа $K$ , %
39	29	26

### 12.1. Средства контроля погрешности методики выполнения измерений.

В качестве средств контроля в процессе определения показателей качества результатов анализа применяются: для контроля стабильности градуировочного графика – градуировочные растворы, приготовленные по п. 8.6.6, для контроля сходимости и воспроизводимости – рабочие пробы образцов воды, содержащие бенз(а)пирен.

12.2. Контроль стабильности градуировочного графика проводят при смене основных реактивов, но не реже одного раза в месяц. При контроле стабильности градуировочного графика проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание бенз(а)пирена в которых должно охватывать весь диапазон концентраций.

Градуировочный график считается стабильной, если для каждой из используемой для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(X - C) \times 100}{C} \leq 10,6 \%$$

$X$  – концентрация бенз(а)пирена контрольного измерения,  $\text{мкг/см}^3$ ;

$C$  – известная концентрация градуировочного раствора бенз(а)пирена, взятая для контроля стабильности градуировочного графика, мкг/см<sup>3</sup>;

10,6 – значение погрешности измерений при построении градуировочного графика для бенз(а)пирена, %;

Если величина расхождения ( $A$ ) превышает 10,6%, делают вывод о невозможности применения градуировочного графика для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочного графика и повторяют контроль его стабильности с использованием других образцов смеси для градуировки. При повторном обнаружении нестабильности градуировочного графика определяют его заново согласно п. 8.7.

12.3. Сходимость результатов определения ( $d_k$ ) концентраций бенз(а)пирена проводят путем сравнения расхождения результатов двух параллельных определений с нормативом сходимости результатов параллельных определений ( $d$ ). Должно выполняться следующее соотношение:

$$d_{k\%} \leq d$$

$$d_k = X_1 - X_2 \quad d_{k\%} = \frac{d_k \times 100}{X_{cp}}, \text{ где}$$

$d$  – норматив сходимости, % (табл. 2);

$X_1, X_2$  – результаты параллельных определений, мкг/дм<sup>3</sup>.

Если  $d_{k\%} \leq d$ , то сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, и по ним может быть рассчитан результат измерений.

Если  $d_{k\%} > d$ , то проба воды подлежит повторному измерению. При повторном превышении указанного норматива необходимо выяснить причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устранить их.

12.4. Контроль воспроизводимости результатов измерений проводится не реже 2 – 3 раз в месяц с использованием рабочих проб. Контроль воспроизводимости обязателен при смене партии реактивов, посуды, после ремонта оборудования, существенных изменений условий выполнения измерений.

Контроль воспроизводимости проводится путем сравнения  $D_1$ , равного расхождению двух результатов измерений – первичного ( $\bar{X}_1$ ) и повторного ( $\bar{X}_2$ ) – содержания бенз(а)пирена в одной и той же пробе воды с нормативом воспроизводимости  $D$ , % (табл.2).

Первичный и повторный результат измерений должен быть получен в разных условиях, например, двумя операторами в один день или в разные дни.  $D_1$  рассчитывают по формуле:

$$D_1 = \bar{X}_1 - \bar{X}_2, \quad D_{1\%} = \frac{D_1 \times 100}{X_{cp}}, \text{ где}$$

$\bar{X}_1$  – первичный результат измерения рабочей пробы;

$\bar{X}_2$  – повторный результат измерения рабочей пробы.

Величины  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$  должны быть получены с соблюдением условий сходимости.

Если  $D_{1\%} \leq D$ , то воспроизводимость контрольных измерений признается удовлетворительной. В этом случае воспроизводимость результатов измерений рабочих проб, полученных в условиях, соответствующих требованиям МВИ, признается удовлетворительной.

В случае превышения норматива воспроизводимости, когда  $D_{1\%} > D$ , контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и

устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля воспроизводимости.

12.5. ВОК точности осуществляют с использованием метода добавок. Образцами для контроля являются рабочие пробы воды и эти же пробы с добавкой любой градуировочной смеси. К пробе с добавкой предъявляются следующие требования: добавка должна вводиться в пробу на самой ранней стадии измерений, т.е. в пробу воды, помещенную в делительную воронку, перед приливанием 20 см<sup>3</sup> раствора хлористого натрия, вливают 1 см<sup>3</sup> раствора бенз(а)пирена в ацетонитриле нужной концентрации и дальше проводят определение согласно п. 10 и 11., проба с введенной добавкой не должна выходить за верхнюю границу определяемого диапазона концентраций бенз(а)пирена согласно МВИ.

Контроль точности проводится по результатам измерений пробы до введения добавки ( $X_{пр}$ ) и после введения добавки градуировочной смеси ( $X_{пр,доб}$ ) концентрацией  $C_{доб}$  в исходную пробу воды. Разница ( $K_k$ ) между найденной /  $X_{пр,доб} - X_{пр}$  / и введенной ( $C_{доб}$ ) концентрацией добавки не должна превышать по абсолютной величине значения норматива точности  $K$  (табл. 1).

$$K_k = / X_{пр,доб} - X_{пр} - C_{доб} /; \quad K_k \% \leq K$$

Так как для расчета используют относительное значение погрешности  $\Delta$ , то относительное значение  $K_k$  рассчитывают по формуле:

$$K_k \% = \frac{K_k \times 100}{C_{доб}}$$

Точность контрольных измерений, а также точность результатов измерений проб воды, выполненных в условиях соблюдения требований МВИ, признается удовлетворительной, если /  $K_k \% < K$ .

Если /  $K_k \% > K$ , то точность контрольных измерений признается неудовлетворительной и процедура контроля повторяется с использованием другой пробы воды. При повторном получении неудовлетворительных результатов контроля точности выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.