

---

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

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

---

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**

**РД  
52.24.507–  
2012**

---

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ДИ- И  
ПОЛИХЛОРФЕНОЛОВ В ВОДАХ  
Методика измерений газохроматографическим методом**

Ростов-на-Дону  
2012

## **Предисловие**

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

**2 РАЗРАБОТЧИКИ** Л.В. Боева, канд. хим. наук, Ю.А. Андреев

**3 СОГЛАСОВАН** с ФГБУ НПО «Тайфун» 01.02.2012  
и УМЗА Росгидромета 01.03.2012

**4 УТВЕРЖДЕН** заместителем Руководителя Росгидромета  
02.03.2012

**5 АТТЕСТОВАН** ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики измерений № 507-01.00175-2011 от 11.01.2011

**6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН** ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.507-2012 от 03.03.2012

**7 ВЗАМЕН** РД 52.24.507-98 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации ди- и полихлорфенолов в водах газохроматографическим методом».

## Содержание

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки .....	1
3 Требования к показателям точности измерений .....	2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам .....	3
4.1 Средства измерений и вспомогательные устройства.....	3
4.2 Реактивы и материалы .....	6
5 Метод измерения.....	7
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды.....	7
7 Требования к квалификации операторов.....	8
8 Требования к условиям измерений .....	8
9 Порядок выполнения измерений .....	8
9.1 Отбор и хранение проб .....	8
9.2 Приготовление растворов и реактивов .....	9
9.3 Приготовление градуировочных растворов .....	11
9.4 Приготовление растворов внутреннего стандарта (2,4,6-трибромфенола и гексахлорбензола) .....	12
9.5 Приготовление фильтра для очистки воздуха.....	13
9.6 Подготовка хроматографа .....	14
9.7 Установление градуировочных зависимостей и определение времени удерживания индивидуальных ди- и полихлорфенолов по отношению к внутреннему стандарту .....	14
9.8 Холостая проба.....	17
10 Порядок выполнения измерений .....	17
10.1 Выделение ди- и полихлорфенолов из воды и концентрирование при выполнении измерений с ацилированием .....	17
10.2 Выделение ди- и полихлорфенолов из воды и концентрирование при выполнении измерений без ацилирования .....	19
10.3 Хроматографирование экстрактов.....	20
11 Вычисление результатов измерений.....	21
12 Оформление результатов измерений.....	22
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории.....	22
13.1 Общие положения .....	22
13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок.....	23
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости .....	24
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов индивидуальных ди- и полихлорфенолов АР-ХФН-Х для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации ди- и полихлорфенолов газохроматографическим методом.....	25
Приложение Б (справочное) Примеры хроматограмм ди- и полихлорфенолов и их ацетатов.....	29

## Введение

Ди- и полихлорфенолы представляют собой производные фенола, содержащие от 2 до 5 атомов хлора в бензольном кольце; бензольное кольцо может содержать также другие заместители.

Ди- и полихлорфенолы, в отличие от их нехлорированных аналогов, имеют исключительно антропогенное происхождение. В природные воды они попадают как непосредственно со сточными водами ряда производств, так и в результате трансформации органических веществ других классов при обеззараживании сточных вод хлорированием. Значительные количества ди- и полихлорфенолов могут содержаться в сточных водах целлюлозно-бумажного производства, использующего хлор для отбеливания целлюлозы; производства пестицидов; ряда химических и электрохимических производств. Полихлорфенолы широко применяются в деревообрабатывающей промышленности для борьбы с насекомыми-вредителями и для консервации древесины, откуда они также могут попадать в водные объекты с ливневым стоком или сточными водами.

Ди- и полихлорфенолы обладают существенно большей устойчивостью в окружающей среде по сравнению с нехлорированными аналогами и большей токсичностью, причем в целом и то и другое возрастает с увеличением числа атомов хлора в молекуле. По этой причине хлорфенолы во многих странах включены в перечни приоритетных загрязняющих веществ.

Биохимическая устойчивость ди- и полихлорфенолов в комплексе с другими физико-химическими свойствами (растворимость в липидах, сорбция на взвешенных частицах, аккумуляция донными отложениями, водными растениями и животными и т.д.) обуславливает их накопление в донных отложениях рек и озер, за счёт чего возникает опасность вторичного загрязнения водных объектов как ди- и полихлорфенолами, так и продуктами их трансформации.

Предельно-допустимые концентрации (ПДК) ди- и полихлорфенолов в природных водах приведены в таблице 1.

Таблица 1 – ПДК ди- и полихлорфенолов

Соединение	ПДК, мг/дм <sup>3</sup> , для водных объектов	
	рыбохозяйственного назначения	хозяйственно-питьевого и культурно бытового водопользования
2,4 -дихлорфенол	0,0001	0,002
2,4,6-трихлорфенол	0,0001	0,004
2,3,4,6-тетрахлорфенол	-	0,001
Пентахлорфенолят натрия	0,0005	0,009
Пентахлорфенол	-	0,009

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ****МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИ- И ПОЛИХЛОРФЕНОЛОВ В ВОДАХ**  
**Методика измерений газохроматографическим методом**

Дата введения – 2012–04–02

**1 Область применения**

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов в диапазоне от 0,20 до 8,0 мкг/дм<sup>3</sup>, 3,4-, 3,5-дихлорфенолов в диапазоне от 0,30 до 12,0 мкг/дм<sup>3</sup>, три-, тетра- и пентахлорфенолов (далее – полихлорфенолы) в диапазоне от 0,05 до 2,00 мкг/дм<sup>3</sup> в пробах природных и очищенных сточных вод газохроматографическим методом.

1.2 Допускается выполнение измерений в пробах с массовой концентрацией ди- и полихлорфенолов, превышающей приведенные в 1.1 верхние границы диапазонов при соответствующем уменьшении объема водной пробы или степени концентрирования гексанового экстракта, подвергаемого газохроматографическому анализу.

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

1.4 При наличии соответствующих стандартных образцов или препаратов гарантированной чистоты с помощью данной методики могут быть определены ди- и полихлорпроизводные метилфенолов, этилфенолов и диметилфенолов, а также ди- и полибромпроизводные фенола.

**2 Нормативные ссылки**

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

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

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

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4 и А.3, А.4 (приложение А).

### 3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий выполнения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности  $P=0,95$

Соединение	Диапазон измерений массовых концентраций	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)	Показатель правильности (границы систематической погрешности)	Показатель точности (границы погрешности)
	$X, \text{мкг/дм}^3$	$\sigma_r, \text{мкг/дм}^3$	$\sigma_R, \text{мкг/дм}^3$	$\pm\Delta_c, \text{мкг/дм}^3$	$\pm\Delta, \text{мкг/дм}^3$
2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолы	От 0,20 до 1,2 включ. Св. 1,2 до 8,0 включ.	$0,02+0,06 X$ $0,09 X$	$0,03+0,08 X$ $0,11 X$	$0,02+0,07 X$ $0,08 X$	$0,06+0,17 X$ $0,23 X$
3,4-, 3,5-дихлорфенолы	От 0,30 до 1,8 включ. Св. 1,8 до 12 включ.	$0,03+0,09 X$ $0,09 X$	$0,04+0,12 X$ $0,11 X$	$0,03+0,08 X$ $0,08 X$	$0,09+0,25 X$ $0,23 X$
Трихлорфенолы	От 0,05 до 2,0 включ.	$0,08 X$	$0,10 X$	$0,08 X$	$0,22 X$
Тетра- и пентахлорфенолы	От 0,05 до 2,0 включ.	$0,01+0,06 X$	$0,02+0,08 X$	$0,08 X$	$0,03+0,18 X$

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов свыше  $8,0 \text{ мкг/дм}^3$ , 3,4-, 3,5-дихлорфенолов свыше  $12,0 \text{ мкг/дм}^3$  и полихлорфенолов свыше  $2,00 \text{ мкг/дм}^3$  при соответствующем изменении объема водной пробы или гексанового экстракта, погрешность измерения не превышает значений, рассчитанных по зависимостям, приведенным в таблице 2.

Предел обнаружения дихлорфенолов газохроматографическим методом в виде ацетильных производных составляет  $0,1 \text{ мкг/дм}^3$ , полихлорфенолов –  $0,03 \text{ мкг/дм}^3$ .

2.2 Значения показателя точности методики используют при:

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

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

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

### **4.1 Средства измерений и вспомогательные устройства**

4.1.1 Хроматограф газовый Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2, Цвет-800, или другой с детектором по захвату электронов (ЭЗД, ДПР, ИРД).

4.1.2 Весы высокого (II) класса точности по ГОСТР 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более 0,0002 г.

4.1.3 Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ 53228-2008, максимальная нагрузка не более 500 г, дискретность отсчета 0,001 г.

4.1.4 рН-метр лабораторный любого типа, снабженный измерительным и вспомогательным электродами.

4.1.5 Государственный стандартный образец (ГСО) состава 2,4-дихлорфенола ГСО 7198-95; 2,4,6-трихлорфенола ГСО 7103-94; пентахлорфенола ГСО 7102-94, гексахлорбензола ГСО 7495-98.

4.1.6 Термометр лабораторный по ТУ 25-2021.007-88 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23, длиной нижней части термометра 60 мм, диапазоном измерения температур от  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  и ценой деления шкалы не более  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

4.1.7 Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 вместимостью  $10 \text{ мм}^3$  — 2 шт.

4.1.8 Секундомер по ТУ 25.1894.003-90 – 1 шт.

4.1.9 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см<sup>3</sup> – 4 шт., 50 см<sup>3</sup> – 10 шт., 100 см<sup>3</sup> – 1 шт., 500 см<sup>3</sup> – 1 шт.

4.1.10 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91, вместимостью: 0,5 см<sup>3</sup> – 4 шт., 1 см<sup>3</sup> – 10 шт., 2 см<sup>3</sup> – 15 шт., 5 см<sup>3</sup> – 12 шт.

4.1.11 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см<sup>3</sup> – 1 шт., 25 см<sup>3</sup> – 4 шт., 50 см<sup>3</sup> – 1 шт., 250 см<sup>3</sup> – 1 шт., 500 см<sup>3</sup> – 2 шт.

4.1.12 Микропробирки конические градуированные со стеклянными пробками вместимостью 2-3 см<sup>3</sup> или виалы с коническим дном (или микрореакционные сосуды) с завинчивающейся пробкой, имеющей тефлоновую прокладку, вместимостью 1-2 см<sup>3</sup> с наименьшей ценой деления 0,1-0,3 см<sup>3</sup> (далее V-виалы) производства фирм Supelco или Wheaton (рисунок 1) – 20 шт.

4.1.13 Колонки кварцевые капиллярные длиной 25-30 м, диаметром 0,32 мм с толщиной плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм с неподвижной фазой неполярной или слабополярной типа SE-30, SE-54 и полярной неподвижной фазой типа ХЕ-60, OV-225, или другие с аналогичными характеристиками (далее – капиллярные колонки), или колонки хроматографические стеклянные с внутренним диаметром 3 мм длиной 2 м, заполненные носителем типа Хроматон NAW-DMCS (NAW-DMCS, N-Super), фракция 0,16-0,20 мм, с 5 % неподвижной фазы типа SE-30, SE-54 и с 5 % неподвижной фазы ХЕ-60, OV-225 или другими с аналогичными характеристиками (далее - набивные колонки).

4.1.14 Колбы типа Кн исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 14/23 и пришлифованной пробкой по ГОСТ 25336-82 вместимостью 25 см<sup>3</sup> – 10 шт., 50 см<sup>3</sup> – 10 шт.

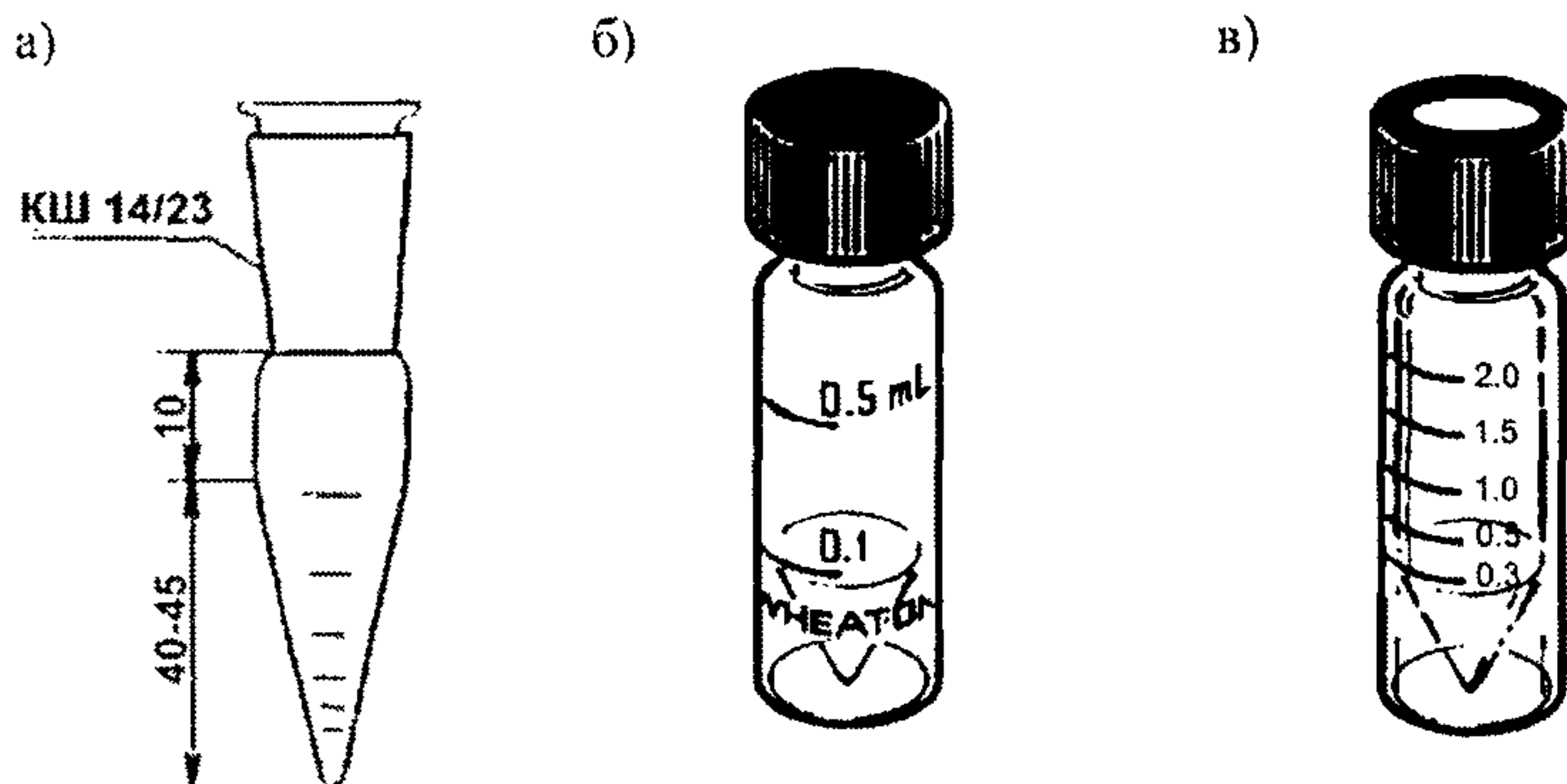


Рисунок 1 – Микропробирка коническая градуированная (а), V-виала Wheaton (б) и микрореакционный сосуд Supelco (в)



4.1.15 Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см<sup>3</sup> – 7 шт., 100 см<sup>3</sup> – 2 шт., 500 см<sup>3</sup> – 4 шт., 1000 см<sup>3</sup> – 1 шт.

4.1.16 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 10 шт., 75 мм – 1 шт.

4.1.17 Стаканы, тип В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82, вместимостью: 25 или 50 см<sup>3</sup> – 10 шт., 250 см<sup>3</sup> – 1 шт., 1000 см<sup>3</sup> – 2 шт.

4.1.18 Установка из стекла группы ТС для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, дефлегматор длиной не менее 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82.

4.2.19 Установка из стекла для получения бидистиллированной воды (плоскодонная колба типа П, исполнения 1, ТХС, с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82.

4.1.20 Выпарительная чашка № 4 или № 5 по ГОСТ 9147-80 – 1 шт.

4.1.21 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-19/9 – 10 шт., СВ-24/10 – 1 шт., СВ-34/12 – 1 шт.

4.1.22 Пипетки Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 2 шт.

4.1.23 Палочки стеклянные: диаметром 4 мм, длиной 12-15 см – 20 шт.; диаметром 4 или 5 мм, длиной 25 см – 1 шт.

4.1.24 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.25 Склянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82.

4.1.26 Флаконы с навинчивающимися пробками и полиэтиленовыми вкладышами, номинальной вместимостью 25 и 50 см<sup>3</sup> для хранения аттестованных растворов и экстрактов.

4.1.27 Склянки (в том числе темного стекла) для хранения проб и растворов вместимостью 0,1; 0, 25; 0,5 и 1 дм<sup>3</sup> с притертыми или завинчивающимися пробками.

4.1.28 Посуда полиэтиленовая для хранения растворов вместимостью 0,5 дм<sup>3</sup>.

4.1.29 Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

4.1.30 Микрокомпрессор аквариумный любого типа – 1 шт.

4.1.31 Баня водяная.

4.1.32 Баня песчаная.

4.1.33 Плитка электрическая с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

## **РД 52.24.507–2012**

4.1.34 Муфельная печь любого типа с регулируемой температурой.

4.1.35 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.36 Холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

### **4.2 Реактивы и материалы**

4.2.1 Индивидуальные образцы ди- и полихлорфенолов гарантированной степени чистоты, импортные (например, производства фирм Supelco, Sigma-Aldrich, Riedel-de Haën): 2,4-дихлорфенол, 2,5-дихлорфенол; 2,3-дихлорфенол; 2,6-дихлорфенол; 3,4-дихлорфенол; 3,5-дихлорфенол; 2,4,6-трихлорфенол; 2,4,5-трихлорфенол; 2,3,5-трихлорфенол; 2,3,6-трихлорфенол; 2,3,4-трихлорфенол; 3,4,5-трихлорфенол; 2,3,5,6-тетрахлорфенол; 2,3,4,5-тетрахлорфенол; 2,3,4,6-тетрахлорфенол; пентахлорфенол с содержанием основного вещества не менее 98 %.

4.2.2 2,4,6-трибромфенол по ТУ 6-09-08-1244-77, ч. или импортный.

4.2.3 н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х. ч.

4.2.4 Ацетон особой чистоты ОС.Ч. 9-5 ОП-2 по ТУ 2633-039-44493179-00.

4.2.5 Толуол особой чистоты 22-5 по ТУ 2632-065-44493179-01 с изм. 1, или толуол по ГОСТ 5789-78, ч.д.а., очищенный перегонкой.

4.2.6 Изопропиловый спирт (2-пропанол) особой чистоты 11-5 ОП-1 по ТУ 2632-064-44493179-01 с изм. 1,2, или по ТУ 6-09-402-85, х.ч.

4.2.7 Ангидрид уксусный по ГОСТ 5815-77, ч.д.а.

4.2.8 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

4.2.9 Натрий углекислый безводный (карбонат натрия) по ГОСТ 83-79, ч.д.а.

4.2.10 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, х.ч.

4.2.11 Натрий фосфорнокислый двузамещенный 12-водный (натрия гидрофосфат) по ГОСТ 4172-76, х.ч.

4.2.12 Натрий сернокислый безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

4.2.13 Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165-78, ч.д.а.

4.2.14 Натрий сернистокислый (сульфит натрия) по ГОСТ 195-77, ч.д.а.

4.2.15 Калий марганцовокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, ч.д.а.

4.2.16 Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

4.2.17 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.18 Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.

4.2.19 Азот нулевой марка «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный ос. ч. (1 сорт) по ГОСТ 9293-74.

4.2.20 Трубка электроизоляционная из фторопласта Ф-4Д по ГОСТ 22056-76 с внутренним диаметром от 5 до 6 мм.

4.2.21 Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5 или 6 мм.

4.2.22 Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

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

## **5 Метод измерения**

Выполнение измерений массовой концентрации ди- и полихлорфенолов газохроматографическим методом основано на извлечении их из воды толуолом, реэкстракции из толуола раствором карбоната натрия или буферным раствором с рН 10,7, ацилировании уксусным ангидридом, экстракции ацетильных производных гексаном, либо подкислении реэкстракта и экстракции гексаном неацилированных ди- и полихлорфенолов и количественном их определении с детектором по захвату электронов на капиллярной или набивной колонке.

Идентификацию индивидуальных ди- и полихлорфенолов проводят по временам удерживания. В случае неоднозначной идентификации используют две колонки разной полярности.

Расчет количественного содержания ди- и полихлорфенолов осуществляют по высотам или площадям их пиков на хроматограмме с использованием внутреннего стандарта.

## **6 Требования безопасности, охраны окружающей среды**

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации ди- и полихлорфенолов в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

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

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

6.4 Оператор, выполняющий измерения на хроматографе должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием, сжатыми и горючими газами.

6.5 Работу с сухими препаратами ди- и полихлорфенолов следует проводить в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной защиты – респиратора, резиновых перчаток. При

попадании ди- и полихлорфенолов на кожу, их следует немедленно снять сухим ватным тампоном, затем протереть ватным тампоном, смоченным изопропиловым спиртом, после чего тщательно промыть водой с мылом.

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

6.8 Сливы толуола, не содержащие ди- и полихлорфенолы, допускается собирать в отдельные склянки с этикетками «Слив толуола для регенерации» и регенерировать для повторного использования.

## **7 Требования к квалификации операторов**

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 3 лет, владеющие техникой газохроматографического анализа и освоившие методику.

## **8 Требования к условиям измерений**

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха  $(20 \pm 5)$  °С ;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети  $(220 \pm 10)$  В;
- частота переменного тока  $(50 \pm 1)$  Гц.

## **9 Порядок выполнения измерений**

### **9.1 Отбор и хранение проб**

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Пробы отбирают в склянки вместимостью 0,25 дм<sup>3</sup> с притертыми стеклянными или завинчивающимися пробками с плотными полиэтиленовыми вкладышами. Экстракция проб должна быть выполнена в течение суток с момента отбора пробы.

При необходимости более длительного хранения пробы консервируют, добавляя по 2 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты, 2 моль/дм<sup>3</sup>, 10 %-ного раствора сульфата меди и 10 %-ного раствора сульфита натрия. Законсервированные таким образом пробы можно хранить в темном прохладном месте до трех недель.

Хранение проб в течение месяца возможно в виде толуольных экстрактов во флаконах с завинчивающимися пробками с плотным полиэтиленовым вкладышем или колбах с притертыми пробками вместимостью 25 см<sup>3</sup>. Хранить экстракты следует в темноте.

## **9.2 Приготовление растворов и реактивов**

### **9.2.1 Раствор серной кислоты, 2 моль/дм<sup>3</sup>**

К 480 см<sup>3</sup> дистиллированной воды в термостойком стакане вместимостью 1000 см<sup>3</sup> осторожно при непрерывном перемешивании прибавляют 27 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. После охлаждения раствор переносят в стеклянную склянку с притертой или полиэтиленовой пробкой.

### **9.2.2 Раствор карбоната натрия, 0,15 моль/дм<sup>3</sup>**

Растворяют 7,95 г карбоната натрия в 500 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. Раствор хранят в стеклянной посуде с притертой или полиэтиленовой пробкой не более 10 дней.

### **9.2.3 Раствор гидрофосфата натрия, 0,15 моль/дм<sup>3</sup>**

Переносят 26,85 г Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12 H<sub>2</sub>O (или эквивалентную массу соли с другим содержанием кристаллизационной воды) в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и после полного растворения соли доводят до метки.

### **9.2.4 Раствор гидроксида натрия, 0,15 моль/дм<sup>3</sup>**

Растворяют 3,0 г гидроксида натрия в 500 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды.

### **9.2.5 Фосфатный буферный раствор, рН 10,7**

Фосфатный буферный раствор готовят смешиванием 1 объёма раствора гидроксида натрия с двумя объёмами раствора гидрофосфата натрия с концентрациями 0,15 моль/дм<sup>3</sup> каждого. При необходимости величину рН корректируют добавлением соответствующих растворов гидроксида или гидрофосфата натрия до значения в пределах от 10,65 до 10,8. После приготовления фосфатный буферный раствор очищают интенсивным встряхиванием с гексаном из расчета 20 см<sup>3</sup> гексана на 500 см<sup>3</sup> буферного раствора. После расслоения водный слой сливают в склянку с притертой пробкой и используют в течение 10 дней. По прошествии этого срока оставшийся раствор можно использовать после контроля рН и повторной очистки гексаном.

### 9.2.6 Уксусный ангидрид

Около 20 см<sup>3</sup> уксусного ангидрида помещают в чистую сухую делительную воронку вместимостью 50-100 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> гексана и встряхивают в течение 2 мин. После расслоения фаз уксусный ангидрид (нижний слой) сливают в чистую сухую колбу с хорошо притертой пробкой. Хранят очищенный уксусный ангидрид при комнатной температуре в темном месте не более 10 дней. При использовании уксусный ангидрид следует тщательно оберегать от попадания посторонних веществ, особенно воды, раствора карбоната натрия и буферного раствора.

### 9.2.7 Раствор сульфата меди, 10 %-ный

Растворяют 15 г сульфата меди (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O) в 85 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

### 9.2.8 Раствор сульфита натрия, 10 %-ный

Растворяют 10 г сульфита натрия в 90 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Хранят в темной, плотно закрытой склянке не более месяца.

### 9.2.9 Очистка растворителей

Для очистки растворителей (гексана, толуола и изопропилового спирта) используют одно- или двукратную перегонку в установке с дефлегматором. Степень чистоты растворителей контролируют холостым опытом.

При регенерации толуола перед перегонкой его промывают раствором карбоната натрия из расчета 100 см<sup>3</sup> карбоната на 500 см<sup>3</sup> толуола, а затем трижды по 50 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды.

### 9.2.10 Сульфат натрия, безводный

Сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при температуре от 450 °С до 500 °С в течение 5–6 ч. Хранят в склянке с хорошо притертой пробкой в течение месяца.

### 9.2.11 Вода бидистиллированная

Для получения бидистиллированной воды в перегонную колбу наливают дистиллированную воду, добавляют от 0,1 до 0,2 г перманганата калия на 1 дм<sup>3</sup> воды и несколько капель концентрированной серной кислоты. Колбу нагревают, кипятят 15 мин, затем воду перегоняют. Первую порцию отгона отбрасывают (не менее 50 см<sup>3</sup>), оставляя после перегонки в колбе около 10 % от первоначального объема дистиллированной воды. Хранят бидистиллированную воду в склянке с притертой стеклянной или завинчивающейся полипропиленовой пробкой.

### 9.3 Приготовление градуировочных растворов

9.3.1 Градуировочные растворы ди- и полихлорфенолов готовят из ГСО или соответствующих реактивов гарантированной степени чистоты.

Приготовление аттестованных растворов индивидуальных ди- и полихлорфенолов из ГСО, содержащих сухие вещества, или реактивов гарантированной степени чистоты проводят согласно приложению А.

В качестве растворителя для приготовления растворов применяют чистый изопропиловый спирт.

9.3.2 Для приготовления основного раствора смеси ди- и полихлорфенолов с массовой концентрацией 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов 200 мкг/см<sup>3</sup>; 3,4-, 3,5-дихлорфенолов – 300 мкг/см<sup>3</sup>; три-, тетра- и пентахлорфенолов – 50 мкг/см<sup>3</sup> рассчитывают объемы аттестованных растворов индивидуальных веществ, необходимые для приготовления 25 см<sup>3</sup> смеси, по формуле

$$V = \frac{C_1 \cdot 25}{C_2 \cdot 1000}, \quad (1)$$

где  $V$  - объем аттестованного раствора индивидуального ди- и полихлорфенола, см<sup>3</sup>;

$C_1$  - массовая концентрация ди- и полихлорфенола в основном растворе смеси, мкг/см<sup>3</sup>;

$C_2$  - массовая концентрация индивидуального ди- и полихлорфенола в аттестованном растворе, мг/см<sup>3</sup>.

Рассчитанный объем раствора каждого ди- и полихлорфенола отмеривают градуированными пипетками соответствующей вместимости и помещают в одну мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, затем доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Хранят в холодильнике во флаконе с хорошо пришлифованной пробкой или завинчивающейся пробкой с герметизирующим вкладышем с тефлоновым покрытием не более 3 мес.

Поскольку некоторые изомеры ди- и полихлорфенолов могут иметь одинаковые времена удерживания на используемой колонке, следует готовить две или три смеси, так, чтобы в каждой смеси присутствовали вещества с разными временами удерживания.

9.3.3. Для приготовления рабочего раствора смеси ди- и полихлорфенолов с массовой концентрацией 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов 8,00 мкг/см<sup>3</sup>; 3,4-, 3,5-дихлорфенолов 12,0 мкг/см<sup>3</sup>; три-, тетра- и пентахлорфенолов 2,00 мкг/см<sup>3</sup> отбирают 1,00 см<sup>3</sup> основного раствора смеси ди- и полихлорфенолов пипеткой вместимостью 1 см<sup>3</sup>, помещают в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, доводят до метки

изопропиловым спиртом и перемешивают. Хранят в холодильнике во флаконе с хорошо притертой пробкой или завинчивающейся пробкой с герметизирующим вкладышем с тефлоновым покрытием не более недели.

9.3.4 Для приготовления градуировочного раствора смеси ди- и полихлорфенолов № 1 с массовой концентрацией 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов  $0,80 \text{ мкг/см}^3$ ; 3,4-, 3,5-дихлорфенолов  $1,20 \text{ мкг/см}^3$ ; три-, тетра- и пентахлорфенолов  $0,20 \text{ мкг/см}^3$  градуированной пипеткой вместимостью  $5 \text{ см}^3$  отбирают  $2,5 \text{ см}^3$  рабочего раствора смеси ди- и полихлорфенолов, помещают его в мерную колбу вместимостью  $25 \text{ см}^3$ , доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Хранят в холодильнике не более 2 сут.

9.3.5 Для приготовления градуировочного раствора смеси ди- и полихлорфенолов № 2 с массовой концентрацией 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолов  $0,40 \text{ мкг/см}^3$ ; 3,4-, 3,5-дихлорфенолов  $0,60 \text{ мкг/см}^3$ ; три-, тетра- и пентахлорфенолов  $0,10 \text{ мкг/см}^3$  градуированной пипеткой вместимостью  $5 \text{ см}^3$  отбирают  $2,5 \text{ см}^3$  рабочего раствора смеси ди- и полихлорфенолов, помещают его в мерную колбу вместимостью  $50 \text{ см}^3$ , доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Хранят в холодильнике не более 2 сут.

#### **9.4 Приготовление растворов внутреннего стандарта (2,4,6-трибромфенола и гексахлорбензола)**

9.4.1 Для приготовления основного раствора внутреннего стандарта взвешивают в бюксе  $0,100 \text{ г}$  2,4,6-трибромфенола или гексахлорбензола. Растворяют навеску в изопропиловом спирте, количественно переносят ее в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , доводят изопропиловым спиртом до метки и перемешивают. Переносят раствор во флакон с плотным тефлоновым или полиэтиленовым вкладышем и хранят в холодильнике не более 6 мес.

Массовая концентрация 2,4,6-трибромфенола и гексахлорбензола в полученных растворах составляет  $1,00 \text{ мкг/см}^3$ .

9.4.2 Для приготовления промежуточных растворов внутреннего стандарта с массовой концентрацией 2,4,6-трибромфенола или гексахлорбензола  $10 \text{ мкг/см}^3$  отбирают  $0,5 \text{ см}^3$  основного раствора с помощью градуированной пипетки вместимостью  $1 \text{ см}^3$ , помещают его в мерную колбу вместимостью  $50 \text{ см}^3$ , доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Хранят не более месяца в холодильнике во флаконе с плотно закрывающейся пробкой.

9.4.3 Для приготовления рабочего раствора внутреннего стандарта с массовой концентрацией 2,4,6-трибромфенола  $0,10 \text{ мкг/см}^3$  градуированной пипеткой вместимостью  $0,5 \text{ см}^3$  отбирают  $0,50 \text{ см}^3$  промежуточного раствора внутреннего стандарта с массовой концентрацией  $10 \text{ мкг/см}^3$ , помещают его в мерную колбу вместимостью  $50 \text{ см}^3$ , доводят до метки

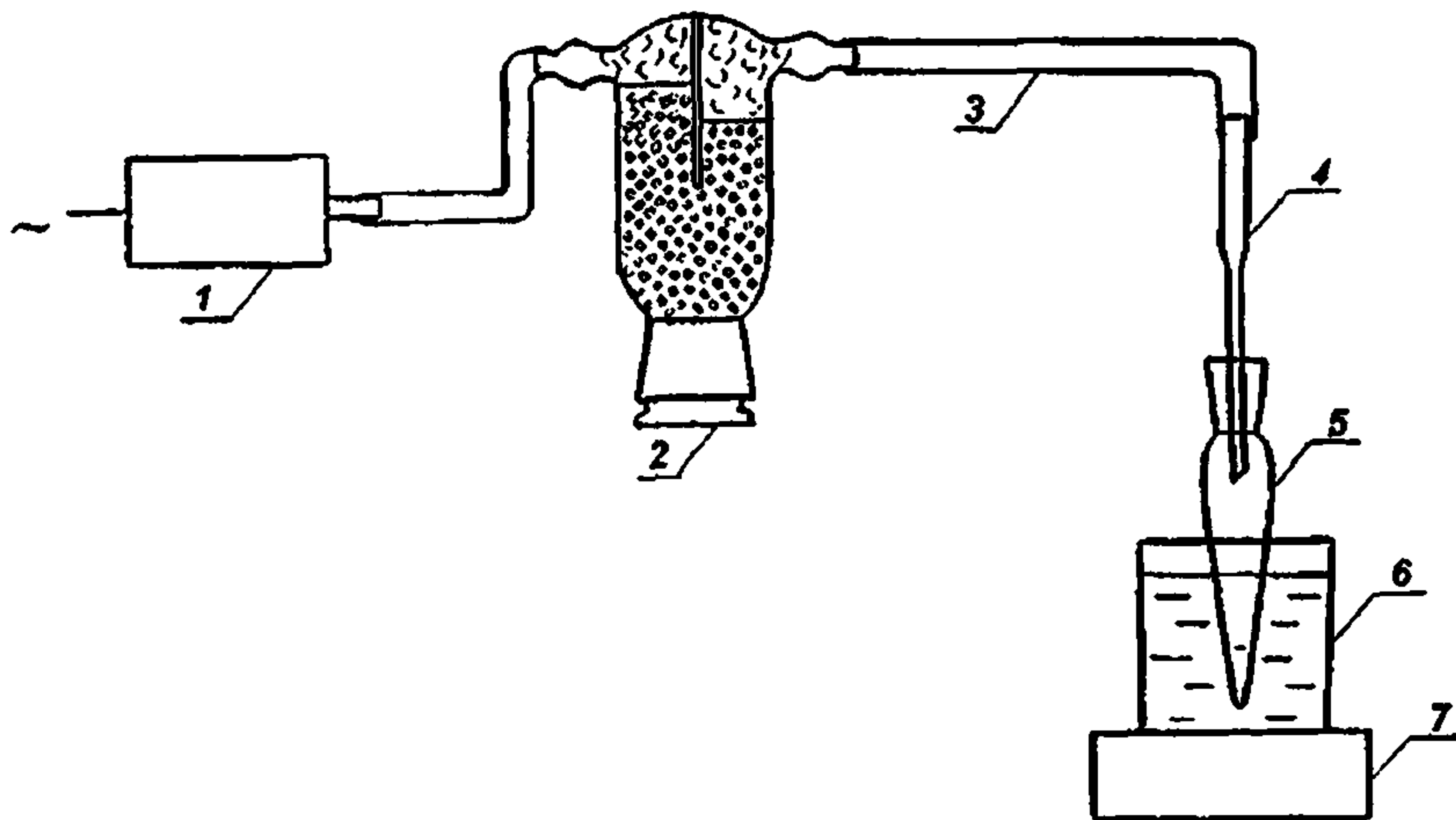


изопропиловым спиртом и перемешивают. Хранят в холодильнике не более 5 сут.

9.4.4 Для приготовления рабочего раствора внутреннего стандарта с массовой концентрацией гексахлорбензола  $0,040 \text{ мкг/см}^3$  градуированной пипеткой вместимостью  $0,5 \text{ см}^3$  отбирают  $0,20 \text{ см}^3$  промежуточного раствора внутреннего стандарта с массовой концентрацией  $10 \text{ мкг/см}^3$ , помещают его в мерную колбу вместимостью  $50 \text{ см}^3$ , доводят до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Хранят в холодильнике не более 5 сут.

### 9.5 Приготовление фильтра для очистки воздуха

Для очистки воздуха при упаривании экстрактов его пропускают через фильтр с активным углем. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов СПТ. Входной и выходной отростки склянки заполняют медицинской ватой (входной толщиной около 2 см, выходной – около 4 см), наполняют склянку активным углем доверху и закрывают пробкой. Уровень активного угля не должен доходить до выходного отростка примерно на 2 см. После этого входной отросток склянки соединяют с аквариумным микрокомпрессором, а выходящий из выходного отростка очищенный воздух используют для отдувки растворителя. На выходной отросток надевают фторопластовую трубку необходимой длины, в другой конец которой вставляют стеклянный капилляр (пипетку Пастера), как показано на рисунке 2.



1 – микрокомпрессор; 2 – фильтр с активным углем; 3 – фторопластовая соединительная трубка; 4 – пипетка Пастера; 5 – микропробирка (или V-виала); 6 – песчаная или водяная баня; 7 –нагреватель (электроплитка).

Рисунок 2 – Схема установки для упаривания экстрактов

## 9.6 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа к работе осуществляют в соответствии с руководством по его эксплуатации.

Режим работы для определения ди- и полихлорфенолов при работе с капиллярной колонкой с фазой типа SE-54 или SE-30 устанавливают следующий:

- температура испарителя ..... 250 °С;
- температура детектора ..... 300 °С;
- температура термостата колонок 50 °С в течение 1 мин, затем повышение температуры со скоростью 15 °С /мин до 270 °С и выдержка 2 мин при 270 °С;
- расход газа-носителя (водорода) через колонку 1,6 - 2,0 см<sup>3</sup> /мин, деление потока 1:8 - 1:10.

При работе с набивной колонкой:

- температура испарителя .....от 240 °С до 250 °С;
- температура детектора .....280 °С;
- температура термостата колонок 150 °С - 5 мин., затем повышение температуры со скоростью 15 °С /мин до 240 °С и выдержка при этой температуре в течение 5 мин;
- расход газа-носителя (азота) через колонку от 30 до 40 см<sup>3</sup> /мин;
- расход азота на поддув детектора – в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа;
- рабочий предел измерений на усилителе - в зависимости от определяемых концентраций;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца)..... 600 мм/ч.

При идентификации ди- и полихлорфенолов на колонке с полярной фазой типа ХЕ-60, OV-225 или аналогичной:

- максимальная температура .....230 °С;
- выдержка .....от 5 до 7 мин;
- температура испарителя .....240 °С;
- детектора .....280 °С.

Примечание - Приведенные параметры в каждом конкретном случае могут корректироваться для достижения наилучшего разделения пиков на хроматограмме и наиболее высокой чувствительности измерения.

## 9.7 Установление градуировочных зависимостей и определение времени удерживания индивидуальных ди- и полихлорфенолов по отношению к внутреннему стандарту

9.7.1 Для установления градуировочных зависимостей с использованием ацилирования готовят градуировочные образцы – экстракты ацетатов ди- и полихлорфенолов с различным их содержанием и одинаковым содержанием внутреннего стандарта. Для этого в

делительные воронки вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают 20 см<sup>3</sup> раствора карбоната натрия, 0,15 моль/дм<sup>3</sup>, добавляют 1,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора внутреннего стандарта с массовой концентрацией 2,4,6-трибромфенола 0,10 мкг/см<sup>3</sup>, добавляют градуировочный раствор смеси ди- и полихлорфенолов в соответствии с таблицей 3, приливают 4-5 см<sup>3</sup> очищенного гексана и встряхивают содержимое воронки в течение 0,5 мин.

После расслоения переносят водную фазу в другую воронку такой же вместимости, добавляют 0,4 см<sup>3</sup> уксусного ангидрида, далее проводят все операции по извлечению ацетатов ди- и полихлорфенолов и обработке экстракта, описанные в 10.1.2 и 10.1.3, и записывают хроматограммы.

9.7.2 При выполнении измерений без ацилирования для приготовления градуировочных образцов в делительные воронки вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают 20 см<sup>3</sup> фосфатного буферного раствора, приливают градуировочный раствор смеси ди- и полихлорфенолов в соответствии с таблицей 3, добавляют 4-5 см<sup>3</sup> очищенного гексана и встряхивают содержимое воронки в течение 0,5 мин. После расслоения переносят водную фазу в другую воронку такой же вместимости, приливают 1,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора внутреннего стандарта с массовой концентрацией гексахлорбензола 0,040 мкг/см<sup>3</sup>, добавляют 0,5 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты (1:4), далее проводят все операции по извлечению ди- и полихлорфенолов и обработке экстракта, описанные в 10.2.2 и 10.2.3, и записывают хроматограммы.

Таблица 3 - Схема приготовления и состав градуировочных образцов ди- и полихлорфенолов

Номер градуировочного образца	Объем градуировочного раствора смеси ди- и полихлорфенолов, см <sup>3</sup>		Содержание ди- и полихлорфенолов в градуировочном образце, мкг		
	№ 2	№ 1	2,3-; 2,4-;2,5-; 2,6- дихлорфенолы	3,4-; 3,5- ди-хлорфенолы	Три-, тетра- и пентахлорфенолы
1	0,20	-	0,080	0,12	0,020
2	0,40	-	0,16	0,24	0,040
3	0,60	-	0,24	0,36	0,060
4	0,80	-	0,32	0,48	0,080
5	1,00	-	0,40	0,60	0,100
6	-	1,0	0,80	1,2	0,20
7	-	1,5	1,2	1,8	0,30
8	-	2,0	1,6	2,4	0,40
9	-	2,5	2,0	3,0	0,50

При хранении в темном прохладном месте полученные экстракты можно использовать в течение месяца. Во время хранения не следует допускать полного испарения гексана, это делает образец непригодным для дальнейшего использования.

Примеры хроматограмм ди- и полихлорфенолов и их ацетатов приведены в приложении Б.

9.7.3 При проведении расчетов используют высоты или площади пиков. Находят отношения  $K_{хп}$  высоты (или площади) пика каждого ди- и полихлорфенола к высоте (или площади) внутреннего стандарта на той же хроматограмме по формулам

$$K_{хп} = \frac{h_x}{h_B}, \quad (2)$$

$$K_{хп} = \frac{S_x}{S_B}, \quad (3)$$

где  $h_x$  - высота пика ди- и полихлорфенола, мм;

$h_B$  - высота пика внутреннего стандарта, мм;

$S_x$  - площадь пика ди- и полихлорфенола, мм<sup>2</sup>;

$S_B$  - площадь пика внутреннего стандарта, мм<sup>2</sup>.

По полученным данным методом наименьших квадратов устанавливают две градуировочные зависимости для каждого ди- и полихлорфенола в координатах: содержание ди- и полихлорфенола в конкретном градуировочном образце (см. таблицу 3) - величина  $K_{хп}$  для этого же образца. Первую градуировочную зависимость устанавливают по образцам № 1- № 5, вторую - № 5- № 9. Допускается устанавливать одну градуировочную зависимость по образцам № 1- № 5, если концентрация дихлорфенов в анализируемых пробах воды не превышает 2 мкг/дм<sup>3</sup>, полихлорфенолов – 0,4 мкг/дм<sup>3</sup>.

Для определения времени удерживания ди- и полихлорфенолов относительно внутреннего стандарта используют градуировочный образец № 5. Проверку времени удерживания осуществляют перед анализом каждой серии проб.

9.7.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики следует проводить не реже одного раза в неделю при ежедневной работе, либо при анализе каждой серии проб при периодической работе на приборе. Для контроля стабильности используют градуировочные образцы по 9.7.1 или 9.7.2 (не менее 2 образцов для каждой градуировочной зависимости). Градуировочную характеристику признают стабильной, если выполняется условие

$$|q_x - q_r| \leq 0,10 \cdot q_r, \quad (4)$$

где  $q_x$  – результат контрольного измерения содержания ди- и полихлорфенола в образце, мкг;

$q_r$  – приписанное образцу содержание ди- и полихлорфенола, мкг.

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерения с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (4), устанавливают новую градуировочную зависимость.

### **9.8 Холостая проба**

Перед анализом проб природной или очищенной сточной воды следует проверить чистоту используемых растворов, реактивов, посуды. Для этого берут 250 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды и проводят все операции, описанные в разделе 10.

Если на хроматограмме холостой пробы практически отсутствуют пики, совпадающие по времени выхода с определяемыми соединениями (допускается наличие незначительных пиков, высота которых не превышает 3 % от высоты внутреннего стандарта), то все растворы и реактивы могут использоваться для анализа. В противном случае следует выяснить, какой из реактивов вносит загрязнение и очистить или заменить его.

## **10 Порядок выполнения измерений**

### **10.1 Выделение ди- и полихлорфенолов из воды и концентрирование при выполнении измерений с ацилированием**

10.1.1 В делительную воронку вместимостью 500 см<sup>3</sup> полностью переносят пробу из склянки, в которую ее поместили после отбора, стенки склянки тщательно ополаскивают дважды по 2 – 3 см<sup>3</sup> ацетона, который присоединяют к пробе. Если проба не была законсервирована, добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты 2 моль/дм<sup>3</sup>, 2 см<sup>3</sup> 10 %-ного раствора сульфата меди, 1,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора внутреннего стандарта 2,4,6-трибромфенола (0,10 мкг), 15 см<sup>3</sup> толуола и экстрагируют ди- и полихлорфенолы в течение 2 мин. После расслоения фаз водный слой почти полностью переносят в другую воронку вместимостью 500 см<sup>3</sup>, круговыми движениями несколько раз перемешивают экстракт, дают еще несколько минут отстояться и как можно полнее отделяют воду. Экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Воронку, в

которой проводили экстракцию, споласкивают  $5 \text{ см}^3$  толуола и переносят его в воронку с водной пробой. Повторяют экстракцию в течение 1 мин, после расслаивания водную пробу отбрасывают (если при отборе пробы объем ее не был измерен, то предварительно переносят пробу в мерный цилиндр вместимостью  $500 \text{ см}^3$ , измеряют и записывают объем воды с поправкой на добавленные реактивы).

10.1.2 Экстракты объединяют, добавляют  $20 \text{ см}^3$  раствора карбоната натрия  $0,15 \text{ моль/дм}^3$  и экстрагируют ди- и полихлорфенолы в течение 1,5 мин. Дают возможность фазам расслоиться, нижний водный слой переносят в делительную воронку вместимостью  $50 \text{ см}^3$ , толуол отбрасывают.

К экстракту приливают  $5 \text{ см}^3$  гексана и встряхивают в течение 0,5 мин. После отстаивания переносят водный слой в другую делительную воронку вместимостью  $50 \text{ см}^3$ , добавляют  $0,4 \text{ см}^3$  уксусного ангидрида, перемешивают от 10 до 15 с и дают постоять еще 30 с, затем приливают  $10 \text{ см}^3$  гексана, закрывают воронку пробкой, встряхивают ее и, перевернув пробкой вниз, открывают кран, чтобы сбросить избыточное давление паров гексана. Повторяют этот прием еще два-три раза, затем экстрагируют ацетаты ди- и полихлорфенолов в течение 1,5 мин.

После отстаивания в течение 10-15 минут удаляют прозрачный водный слой. Если гексановый экстракт эмульгирован, после удаления водного слоя экстракт несколько раз перемешивают плавными круговыми движениями и дают возможность еще отстояться несколько минут. После этого водную фазу удаляют как можно полнее, а гексановый экстракт переносят в сухой стакан вместимостью 25 или  $50 \text{ см}^3$ . В делительную воронку добавляют для споласкивания  $3 \text{ см}^3$  гексана.

10.1.3 К экстракту в стакане добавляют небольшими порциями безводный сульфат натрия, перемешивая стеклянной палочкой, до полного осушения экстракта. Прозрачный экстракт переносят в коническую градуированную микропробирку или V-виалу (см. рисунок 1), предварительно сполоснув их гексаном, и упаривают при температуре от  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  на песчаной или водяной бане (см. рисунок 2) под струей очищенного воздуха, продуваемого микрокомпрессором через угольный фильтр.

Экстракт переносят в микропробирку (V-виалу) частями, по мере упаривания. После переноса всего экстракта в стакан с сульфатом натрия приливают гексан, использованный для споласкивания воронки и промывают сульфат натрия, тщательно перемешивая его палочкой. Эту порцию гексана также переносят в микропробирку или V-виалу с экстрактом и упаривают содержимое до объема примерно  $0,2 \text{ см}^3$ .

## 10.2 Выделение ди- и полихлорфенолов из воды и концентрирование при выполнении измерений без ацилирования

10.2.1. Выполняют экстракцию ди- и полихлорфенолов из воды согласно 10.1.1, но не добавляя раствор 2,4,6-трибромфенола. К объединенному экстракту приливают 20 см<sup>3</sup> фосфатного буферного раствора и реэкстрагируют ди- и полихлорфенолы в течение 2 мин. Дают возможность фазам расслоиться, нижний водный слой переносят в делительную воронку вместимостью 50 см<sup>3</sup>, толуол отбрасывают.

10.2.2 К реэкстракту приливают 5 см<sup>3</sup> гексана и встряхивают воронку в течение 0,5 мин. После отстаивания переносят водный слой во вторую воронку вместимостью 50 см<sup>3</sup>, гексан отбрасывают. В воронку с водным раствором приливают 1,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора внутреннего стандарта гексахлорбензола (0,040 мкг), добавляют 0,5 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты (1:4), тщательно перемешивают круговыми движениями, затем приливают 10 см<sup>3</sup> гексана и экстрагируют ди- и полихлорфенолы в течение 3 мин.

После расслоения фаз прозрачный водный слой возвращают в первую воронку вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Если гексановый экстракт эмульгирован, после удаления водного слоя экстракт несколько раз перемешивают плавными круговыми движениями и дают возможность еще отстояться несколько минут. После этого отделившуюся воду присоединяют к основной порции, а гексановый экстракт переносят в сухой стакан вместимостью 25 или 50 см<sup>3</sup>. Ополаскивают делительную воронку 5 см<sup>3</sup> гексана, переносят его в воронку с водным раствором и повторяют экстракцию в течение 2 мин. После отстаивания водный слой отбрасывают, а гексановые экстракты объединяют в стакане. В воронку, где проводилась повторная экстракция приливают 3 см<sup>3</sup> гексана и ополаскивают ее.

10.2.3 К экстракту в стакане добавляют небольшими порциями безводный сульфат натрия, перемешивая стеклянной палочкой, до полного осушения экстракта. Прозрачный экстракт переносят в коническую градуированную микропробирку или V-виалу (см. рисунок 1), предварительно сполоснув их гексаном, и упаривают при температуре от 50 °С до 60 °С на песчаной или водяной бане (рисунок 2) под струей очищенного воздуха, продуваемого микрокомпрессором через угольный фильтр.

Экстракт переносят в микропробирку (V-виалу) частями, по мере упаривания. После переноса всего экстракта в стакан с сульфатом натрия приливают гексан, использованный для споласкивания воронки и промывают сульфат натрия, тщательно перемешивая его палочкой. Эту порцию гексана также переносят в микропробирку или V-виалу с экстрактом и упаривают содержимое до объема примерно 0,1 - 0,2 см<sup>3</sup>.

### 10.3 Хроматографирование экстрактов

Устанавливают условия хроматографирования в соответствии с 9.6. Вводят в испаритель хроматографа гексановый экстракт (2 мм<sup>3</sup> при работе с капиллярной колонкой и 5 мм<sup>3</sup> при работе с набивной колонкой), записывают хроматограмму. Повторяют измерения 2-3 раза.

В приложении Б приведены в качестве примера хроматограммы экстракта воды речной воды без добавки и с добавкой ди- и полихлорфенолов при выполнении измерений с ацилированием.

Идентификацию ди- и полихлорфенолов осуществляют сравнением времени удерживания относительно внутреннего стандарта на хроматограмме градуировочного образца ди- и полихлорфенолов или их ацетатов и анализируемой пробы. Если на хроматограмме пробы имеются пики, соответствующие по времени удерживания ди- и полихлорфенолам или их ацетатам, особенно при появлении пиков соответствующих веществ с одинаковыми временами удерживания, либо при анализе сильно загрязненных проб, где возможно наложение пиков посторонних веществ, следует проверить корректность идентификации хроматографированием пробы на колонке с более полярной фазой. Следует иметь в виду, что некоторые изомеры трудно разделить на любой фазе, например, 2,4- и 2,5-дихлорфенолы. Соединение можно считать идентифицированным только в том случае, если соответствующий ему пик выходит на обеих колонках, в противном случае делают вывод об отсутствии данного соединения в пробе.

При анализе однотипных проб, состав которых не подвергается резким изменениям, либо когда известно заранее, какие из ди- и полихлорфенолов могут содержаться в пробе, идентификация с использованием полярной колонки не является обязательной для каждой пробы, а может быть проведена для одной-двух проб из однотипной серии.

Мешающее влияние посторонних веществ в основном устраняется при выполнении операций, предусмотренных методикой, лишь при анализе сильно загрязненных вод могут появиться дополнительные пики на хроматограммах, затрудняющие идентификацию и расчет количественного содержания ди- и полихлорфенолов. Для устранения таких помех достаточно использовать дополнительную идентификацию определяемых соединений на колонке с полярной фазой.

Примечание – При анализе с ацилированием очищенных сточных вод, в которых вероятно присутствие соединений брома, либо природных вод, загрязняемых такими сточными водами, следует удостовериться в отсутствии 2,4,6-трибром-фенола в анализируемой воде, либо использовать в качестве внутреннего стандарта гексахлорбензол. В этом случае внутренний стандарт добавляют в реэкстракт перед добавлением уксусного анагида.



## 11 Вычисление результатов измерений

11.1 Для расчета используют хроматограммы полученные на колонке с неполярной фазой (SE-54, SE-30 или аналогичными), однако в том случае когда в пробе имеются соединения, времена удерживания которых на этих фазах совпадают, для расчета используют также результаты, полученные на колонке с полярной фазой.

Находят отношения высот (площадей) пиков ди- и полихлорфенолов на хроматограмме к высоте (площади) пика внутреннего стандарта на этой же хроматограмме. Если это отношение составляет менее 0,2, массовую концентрацию каждого ди- и полихлорфенола  $X$ , мкг/дм<sup>3</sup> в анализируемой пробе воды рассчитывают по формулам

$$X = \frac{h_x \cdot q_{x1}}{h_B \cdot b_x \cdot V \cdot K_{x1}} \quad (5)$$

$$X = \frac{S_x \cdot q_{x1}}{S_B \cdot b_x \cdot V \cdot K_{x1}} \quad (6)$$

где  $q_{x1}$  - содержание ди- и полихлорфенола в аликвоте пробы, найденное по градуировочной зависимости, мкг;

$b_x$  - коэффициент, учитывающий потери ди- и полихлорфенолов в процессе анализа (таблица 4);

$V$  - объем пробы воды, взятый для анализа, дм<sup>3</sup>;

$K_{x1}$  - отношение высоты (площади) пика определяемого ди- и полихлорфенола к высоте (площади) пика внутреннего стандарта в градуировочном образце № 1 (см. 9.7.1 и 9.7.2).

Таблица 4 - Коэффициенты, учитывающие потери ди- и полихлорфенолов в процессе анализа

Соединение	Коэффициент $b_x$	
	Выполнение измерений с ацилированием	Выполнение измерений без ацилирования
2,3-, 2,5-дихлорфенолы	1,0	0,80
2,4-, 2,6-дихлорфенолы	1,0	0,90
3,5- дихлорфенол	0,95	0,70
3,4- дихлорфенол	0,90	0,50
2,4,6-, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,4,5-трихлорфенолы	1,0	0,90
2,3,6-трихлорфенол	1,0	1,0
3,4,5-трихлорфенол	0,95	0,70
2,3,4,5-тетрахлорфенол	0,95	1,0
2,3,5,6-, 2,3,4,6-тетрахлорфенолы	1,0	0,90
Пентахлорфенолы	1,0	0,90

11.2 Если отношение высоты (площади) пика определяемого ди- и полихлорфенола к внутреннему стандарту составляет величину 0,2 или более, содержание его в аликвоте пробы, взятой для анализа, находят по соответствующей градуировочной зависимости. Массовую концентрацию ди- и полихлорфенола в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$X = \frac{q_x}{b_x \cdot V} \quad (7)$$

## 12 Оформление результатов измерений

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

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

где  $\pm \Delta$  – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации ди- и полихлорфенолов, мкг/дм<sup>3</sup> (см. таблицу 2).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности; последние не должны содержать более двух значащих цифр.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_n \quad (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_n < \Delta, \quad (9)$$

где  $\pm \Delta_n$  - границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

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

## 13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

### 13.1 Общие положения

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

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

### 13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.2.1 Оперативный контроль процедуры выполнения измерений проводят с использованием рабочих проб природной или очищенной сточной воды, законсервированных в соответствии с подразделом 9.1. В качестве добавок используют градуировочный раствор ди- и полихлорфенолов № 1.

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

13.2.2 Результат контрольной процедуры  $K_k$ ,  $\text{мкг/дм}^3$ , рассчитывают по формуле

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

где  $X'$  – результат контрольного измерения массовой концентрации фенола в пробе с известной добавкой,  $\text{мкг/дм}^3$ ;

$C_d$  – концентрация добавки,  $\text{мкг/дм}^3$ .

13.2.3 Норматив контроля погрешности  $K$ ,  $\text{мкг/дм}^3$ , рассчитывают по формуле

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

где  $\Delta_{\text{лх}'}$  – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации ди- и полихлорфенолов в пробе с добавкой,  $\text{мкг/дм}^3$ ;

$\Delta_{\text{лх}}$  – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации ди- и полихлорфенолов в рабочей пробе,  $\text{мкг/дм}^3$ .

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам  $\Delta_{лх'}=0,84 \cdot \Delta_{х'}$  и  $\Delta_{лх}=0,84 \cdot \Delta_{х}$ .

13.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

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

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

#### **14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости**

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

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R. \quad (13)$$

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725 - 6 или МИ 2881.

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

## Приложение А (рекомендуемое)

### Методика приготовления аттестованных растворов индивидуальных ди- и полихлорфенолов АР-ХФН-Х для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации ди- и полихлорфенолов газохроматографическим методом

#### А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов индивидуальных ди- и полихлорфенолов, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации ди- и полихлорфенолов в природных и очищенных сточных водах газохроматографическим методом.

#### А.2 Метрологические характеристики

А.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации ди- и полихлорфенола в аттестованном растворе АР-ХФН-Х составляет  $2,00 \text{ мг/см}^3$ .

А.2.2 Абсолютная величина погрешности аттестованного значения массовой концентрации ди- и полихлорфенола в аттестованном растворе АР-ХФН-Х с вероятностью 0,95 не превышает  $0,040 \text{ мг/см}^3$ .

#### А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Весы высокого (II) класса точности по ГОСТР 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более 0,0002 г.

А.3.2 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью  $50 \text{ см}^3$  - 10 шт.

А.3.4 Пипетка градуированная 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью  $5 \text{ см}^3$  — 1 шт.

А.3.5 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82 – 10 шт.

А.3.6 Воронки лабораторные, тип В, диаметром 36 мм по ГОСТ 25336-82– 10 шт.

А.3.7 Палочки стеклянные диаметром 4 мм длиной от 12 до 15 см – 10 шт.

А.3.8 Шпатель.

А.3.9 Слянки для хранения аттестованных растворов вместимостью  $50 \text{ см}^3$  с завинчивающейся пробкой и плотным полиэтиленовым

вкладышем или склянки с притертыми стеклянными пробками вместимостью 50 см<sup>3</sup> - 16 шт.

#### **А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов**

А.4.1 ГСО состава 2,4-дихлорфенола ГСО 7198-95; 2,4,6-трихлорфенола ГСО 7103-94; пентахлорфенола ГСО 7102-94 или индивидуальные образцы ди- и полихлорфенолов гарантированной степени чистоты, импортные (например, производства фирм Supelco, Sigma-Aldrich, Riedel-de Haën): 2,4-дихлорфенол, 2,5-дихлорфенол; 2,3-дихлорфенол; 2,6-дихлорфенол; 3,4-дихлорфенол; 3,5-дихлорфенол; 2,4,6-трихлорфенол; 2,4,5-трихлорфенол; 2,3,5-трихлорфенол; 2,3,6-трихлорфенол; 2,3,4-трихлорфенол; 3,4,5-трихлорфенол; 2,3,5,6-тетрахлорфенол; 2,3,4,5-тетрахлорфенол; 2,3,4,6-тетрахлорфенол; пентахлорфенол с содержанием основного вещества не менее 98 %.

А.4.2 Изопропиловый спирт (2-пропанол) особой чистоты 11-5 ОП-1 по ТУ 2632-064-44493179-01 с изм. 1,2, или по ТУ 6-09-402-85, х.ч.

#### **А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов ди- и полихлорфенолов АР-ХФН-Х**

На весах высокого класса точности взвешивают в бюксе 0,10 г каждого из ди- и полихлорфенолов с точностью до четвертого знака после запятой. В бюкс приливают пипеткой 5-7 см<sup>3</sup> изопропилового спирта и перемешивают чистой палочкой до растворения навески. Количественно (по палочке!) через воронку переносят раствор фенола в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, трижды ополаскивают бюкс, палочку и воронку изопропиловым спиртом, сливая его в ту же мерную колбу, доводят раствор в колбе до метки изопропиловым спиртом и перемешивают. Переносят раствор в склянку с плотно закрывающейся пробкой вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Полученным растворам приписывают массовую концентрацию ди- и полихлорфенола 2,0 мг/см<sup>3</sup>.

#### **А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов**

А.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации каждого ди- и полихлорфенола в растворе АР-ХФН-Х  $C$ , мг/см<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V}, \quad (\text{А.1})$$

где  $m$  - масса навески ди- и полихлорфенола, г;

$V$  - вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>.

А.6.2 Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР-ХФН-Х  $\Delta$ , мг/см<sup>3</sup>, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\mu}}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_v}{V}\right)^2}, \quad (\text{A.2})$$

где  $\Delta_{\mu}$  – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения  $\mu$ , %;

$\mu$  – массовая доля основного вещества (ди- и полихлорфенола), приписанная используемому реактиву, %;

$\Delta_m$  – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

$\Delta_v$  – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см<sup>3</sup>.

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР-ХФН-Х равна

$$\Delta = 2,0 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,10}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,040 \text{ мг/см}^3.$$

## **А.7 Требования безопасности**

А.7.1 При приготовлении аттестованных растворов ди- и полихлорфенолов соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

А.7.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при приготовлении аттестованных растворов, относятся к 1-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

А.7.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

А.7.4 Взвешивание препаратов ди- и полихлорфенолов следует проводить с использованием средств индивидуальной защиты – респиратора и резиновых перчаток. При попадании ди- и полихлорфенолов на кожу, их следует немедленно снять сухим ватным тампоном, затем протереть тампоном, смоченным изопропиловым спиртом и тщательно промыть водой с мылом.

## **А.8 Требования к квалификации операторов**

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее года.

### **А.9 Требования к маркировке**

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, наименования конкретного ди- и полихлорфенола, содержащегося в данном растворе, массовой концентрации ди- и полихлорфенола, погрешности ее установления и даты приготовления.

### **А.10 Условия хранения**

Аттестованные растворы ди- и полихлорфенолов хранят в герметично закрытых флаконах в холодильнике в течение 6 мес.

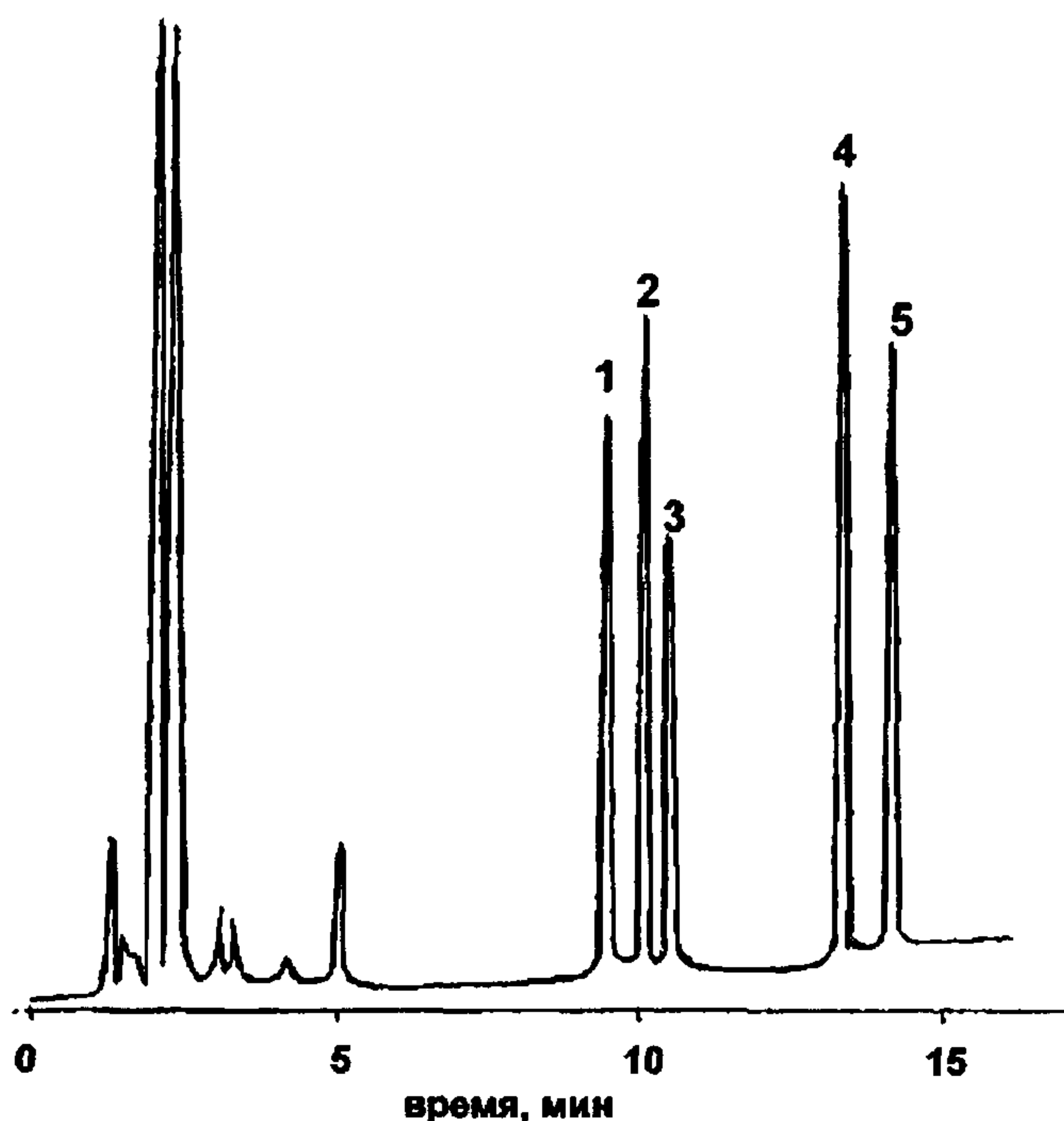


## Приложение Б (справочное)

### Примеры хроматограмм ди- и полихлорфенолов и их ацетатов

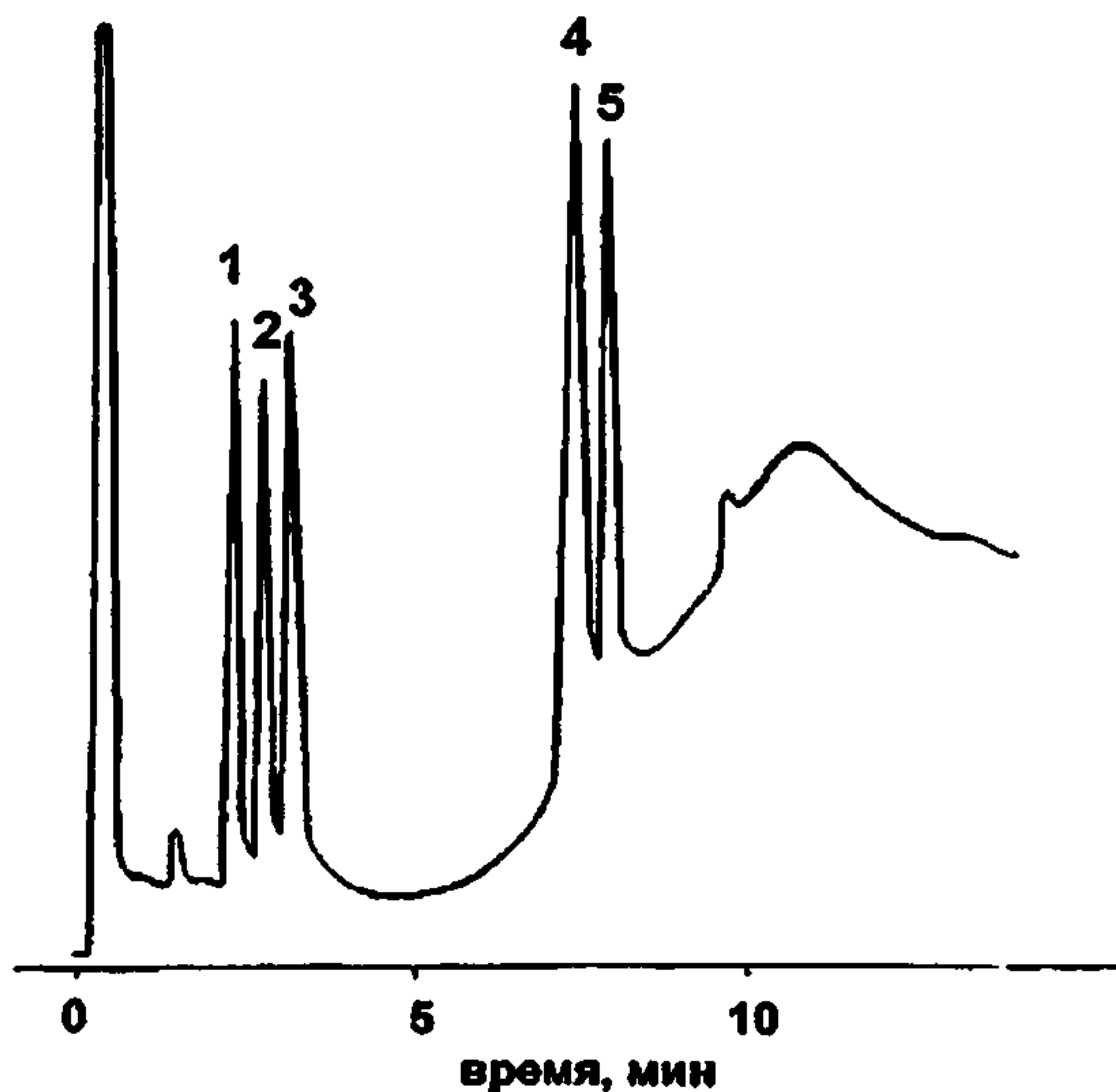
На рисунке Б.1 приведена хроматограмма ряда ацетатов ди- и полихлорфенолов, полученная на капиллярной колонке с неподвижной фазой SE-54, а на рисунке Б.2 хроматограмма тех же соединений на набивной колонке с неподвижной фазой ХЕ-60.

На рисунках Б.3 и Б.4 приведены хроматограммы не ацилированных ди- и полихлорфенолов на капиллярной колонке HP 50+.



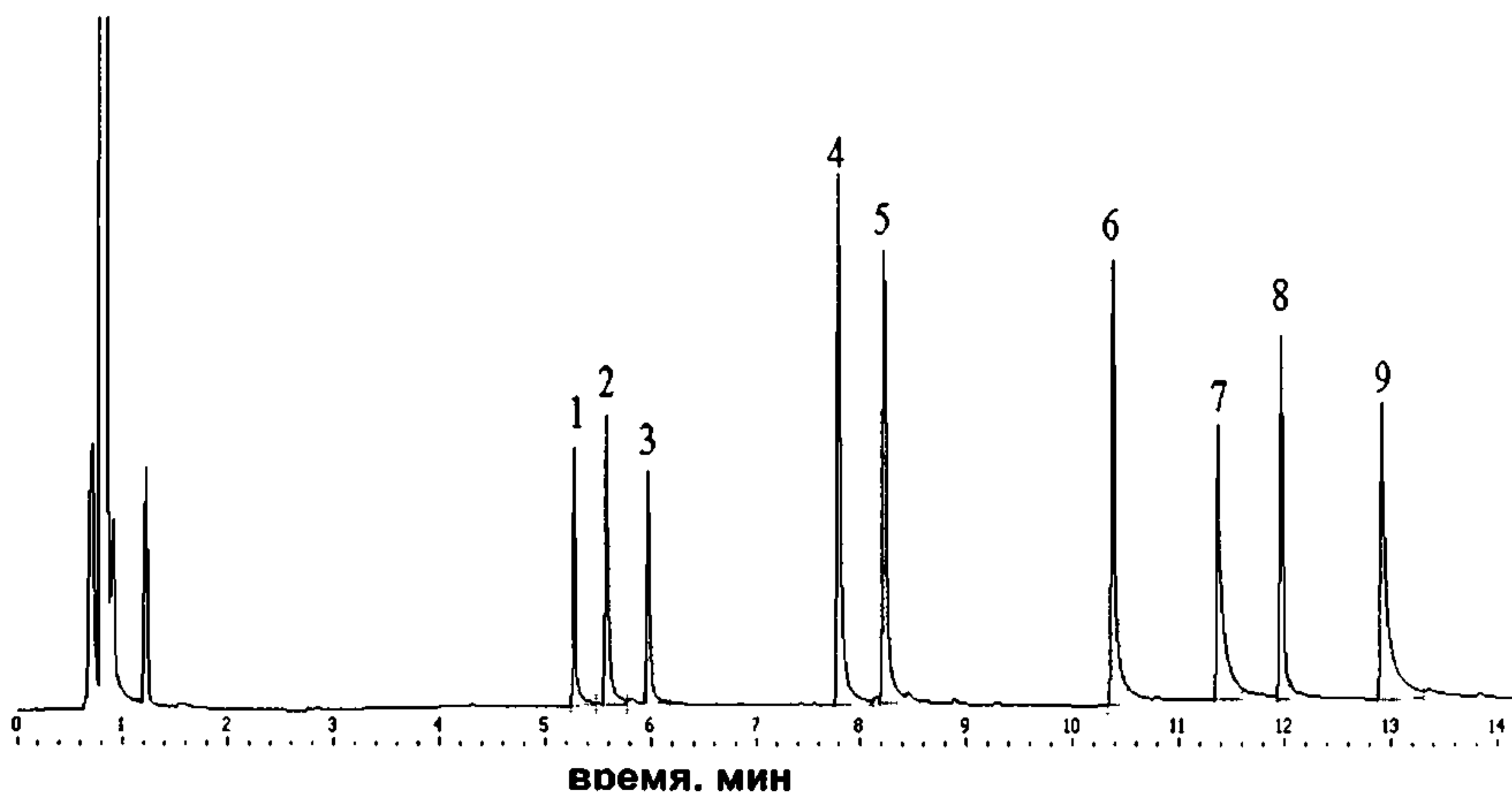
- 1 – 2,4-дихлорфенол (0,4 мкг); 2 – 3,4 дихлорфенол (0,6 мкг);  
3 – 2,4,6 – трихлорфенол (0,1 мкг); 4 – 2,4,6 – трибромфенол (0,1 мкг)  
5 – пентахлорфенол (0,1 мкг)

Рисунок Б.1 – Хроматограмма ацетильных производных ди- и полихлорфенолов на капиллярной колонке с неподвижной фазой SE-54



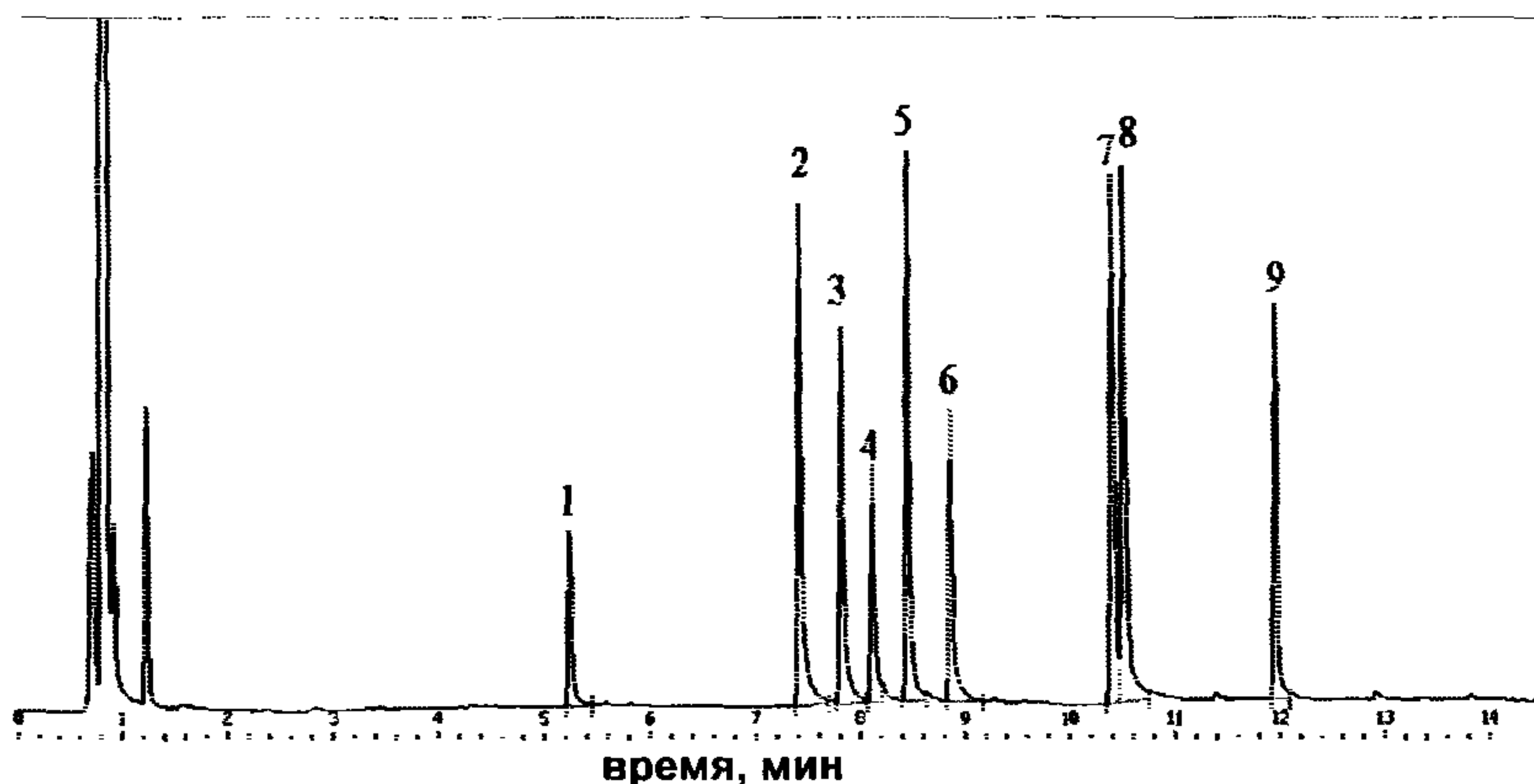
1 – 2,4-дихлорфенол (0,4 мкг); 2 – 2,4,6 – трихлорфенол (0,1 мкг)  
3 – 3,4- дихлорфенол (0,6 мкг); 4 – 2,4,6-трибромфенол (0,1 мкг);  
5 – пентахлорфенол (0,1 мкг)

Рисунок Б.2 – Хроматограмма ацетильных производных ди- и полихлорфенолов на набивной колонке с неподвижной фазой ХЕ-60



1 – 2,4-дихлорфенол (0,4 мкг); 2 – 2,3 дихлорфенол (0,4 мкг); 3 – 2,6 дихлорфенол (0,4 мкг); 4 – 2,4,6 – трихлорфенол (0,1 мкг); 5 – 2,3,4 –трихлорфенол (0,1 мкг); 6 – 2,3,5,6-тетрахлорфенол (0,1 мкг); 7 – 3,4,5-трихлорфенол (0,1 мкг); 8 – гексахлорбензол (0,04 мкг); 9 – пентахлорфенол (0,1 мкг)

Рисунок Б.3 – Хроматограмма неацилированных ди- и полихлорфенолов на капиллярной колонке НР 50+



1 – 2,5-дихлорфенол (0,4 мкг); 2 – 2,3,5 - трихлорфенол (0,1 мкг); 3 – 2,4,5 – трихлорфенол (0,1 мкг); 4 – 3,5-дихлорфенол (0,6 мкг); 5 – 2,3,6 – трихлорфенол (0,1 мкг); 6 – 3,4 –дихлорфенол (0,6 мкг); 7 – 2,3,4,5-тетрахлорфенол (0,1 мкг)  
8 – 2,3,4,6-тетрахлорфенол (0,1 мкг); 9 – гексахлорбензол (0,04 мкг)

Рисунок Б.4 – Хроматограмма неацилированных ди- и полихлорфенолов на капиллярной колонке HP 50+

На рисунках Б.5 и Б.6 приведены хроматограммы экстрактов речной воды без добавок и с добавкой градуировочного раствора ди- и полихлорфенолов при выполнении измерений с ацилированием.

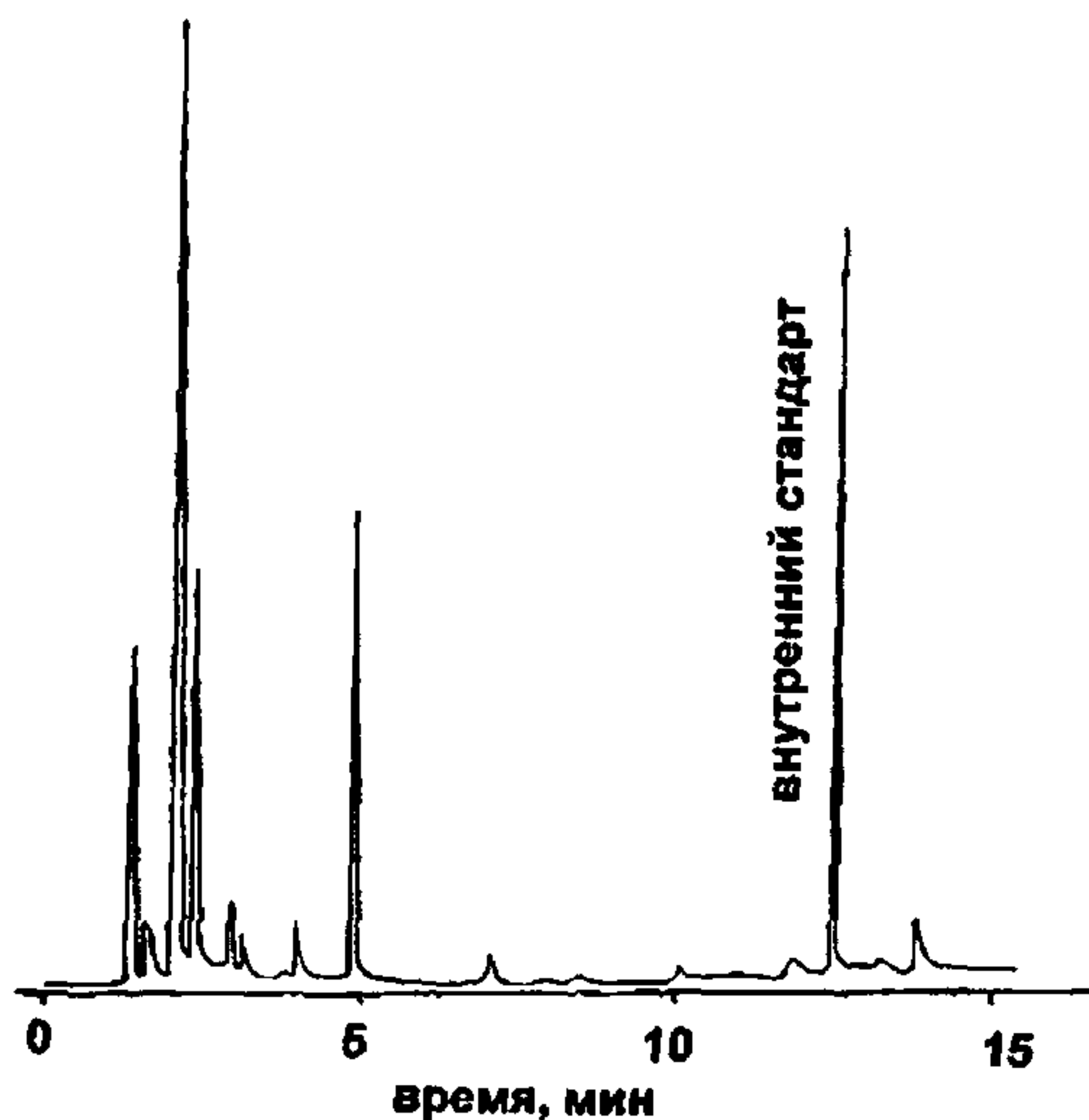
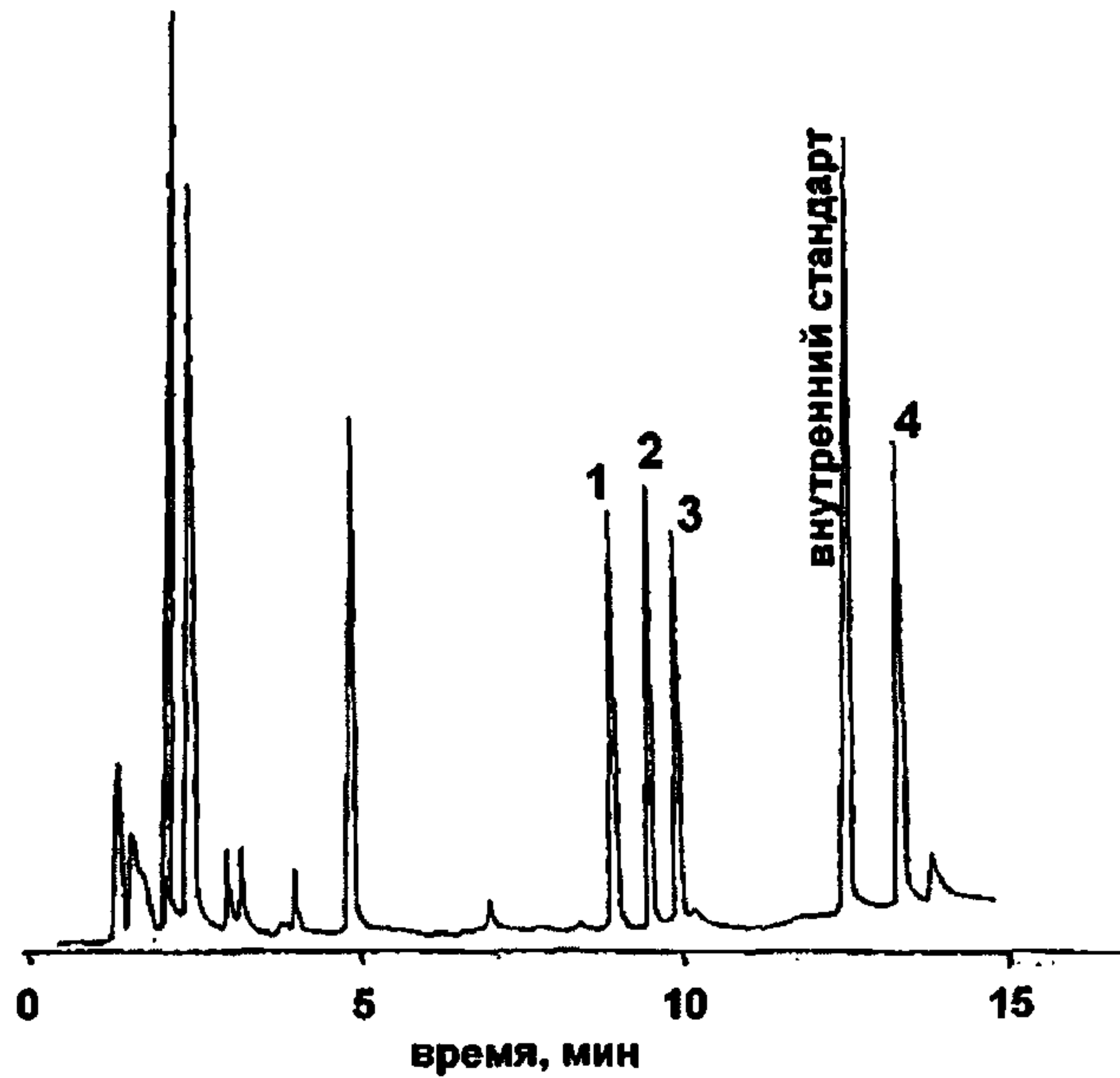


Рисунок Б.5 – Хроматограмма экстракта пробы речной воды на капиллярной колонке с неподвижной фазой SE-54 (с ацилированием)



1 – 2,4-дихлорфенол ( $1,2 \text{ мкг/дм}^3$ ); 2 – 3,4-дихлорфенол ( $1,8 \text{ мкг/дм}^3$ );  
3 - 2,4,6 –трихлорфенол ( $0,3 \text{ мкг/дм}^3$ ) 4 – пентахлорфенол ( $0,3 \text{ мкг/дм}^3$ )

Рисунок Б.6 – Хроматограмма экстракта пробы речной воды с добавкой ди- и полихлорфенолов на капиллярной колонке с неподвижной фазой SE-54 (с ацилированием)



МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральная служба по гидрометеорологии  
и мониторингу окружающей среды

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону  
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70  
Телефон (863) 297-51-63,  
E-mail [ghi@aanet.ru](mailto:ghi@aanet.ru)

**СВИДЕТЕЛЬСТВО**

об аттестации методики измерений № 507.01.00175-2011

Методика измерений массовой концентрации ди- и полихлорфенолов в водах газохроматографическим методом разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону (36 с.)

и регламентированная РД 52.24.507-2012 Массовая концентрация ди- и полихлорфенолов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 .

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности  $P=0,95$

Соединение	Диапазон измерений массовых концентраций	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)	Показатель правильности (границы систематической погрешности)	Показатель точности (границы погрешности)
	$X, \text{мкг/дм}^3$	$\sigma_r, \text{мкг/дм}^3$	$\sigma_R, \text{мкг/дм}^3$	$\pm \Delta_c, \text{мкг/дм}^3$	$\pm \Delta, \text{мкг/дм}^3$
2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолы	От 0,20 до 1,2 включ. Св.1,2 до 8,0 включ.	$0,02+0,06 \cdot X$  $0,09 \cdot X$	$0,03+0,08 \cdot X$  $0,11 \cdot X$	$0,02+0,07 \cdot X$  $0,08 \cdot X$	$0,06+0,17 \cdot X$  $0,23 \cdot X$

Соединение	Диапазон измерений массовых концентраций	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)	Показатель правильности (границы систематической погрешности)	Показатель точности (границы погрешности)
	X, мкг/дм <sup>3</sup>	$\sigma_r$ , мкг/дм <sup>3</sup>	$\sigma_R$ , мкг/дм <sup>3</sup>	$\pm\Delta_c$ , мкг/дм <sup>3</sup>	$\pm\Delta$ , мкг/дм <sup>3</sup>
3,4-, 3,5-дихлорфенолы	От 0,30 до 1,8 включ. Св.1,8 до 12 включ.	0,03+0,09X 0,09 C	0,04+0,12 X 0,11 C	0,03+0,08 C 0,08 C	0,09+0,25 X 0,23 X
Трихлорфенолы	От 0,05 до 2,0 включ.	0,08 X	0,10 X	0,08 X	0,22 X
Тетра- и пентахлорфенолы	От 0,05 до 2,0 включ.	0,01+0,06X	0,02+0,08 X	0,08 X	0,03+0,18 X

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Соединение	Диапазон измерений массовых концентраций	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений)	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при вероятности P=0,95) R, %
	X, мкг/дм <sup>3</sup>	r, %	R, %
2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-дихлорфенолы	От 0,20 до 1,2 включ. Св.1,2 до 8,0 включ.	0,06+0,17 X 0,25 X	0,08+0,22 X 0,30 X
3,4-, 3,5-дихлорфенолы	От 0,30 до 1,8 включ. Св.1,8 до 12 включ.	0,08+0,025 X 0,25 C	0,11+0,33 X 0,30 C
Трихлорфенолы	От 0,05 до 2,0 включ.	0,22 X	0,28 X
Тетра- и пентахлорфенолы	От 0,05 до 2,0 включ.	0,03+0,17 X	0,06+0,22 X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

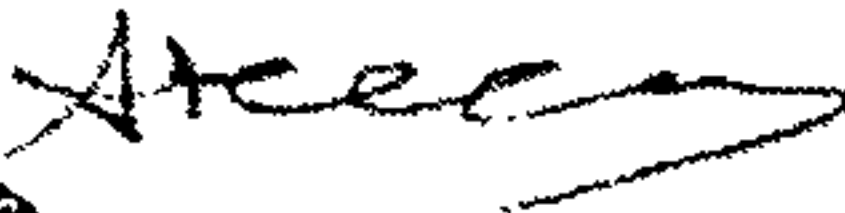
- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.507-2012.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи 11.01.2011.

Директор



А.М. Никаноров

Главный метролог



А.А. Назарова

