МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.44.590–2016

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ПРИОРИТЕТНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОБАХ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Москва
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Институт глобального климата и экологии Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды и Российской академии наук» (ФГБУ «ИГКЭ Росгидромета и РАН»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ: М.И.Афанасьев, канд.хим.наук (руководитель и ответственный исполнитель разработки), М.С.Громкова, (исполнитель разработки)

3 СОГЛАСОВАН:

с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 16.12.2016 г.;

с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственным объединением «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 13.12.2016 г.

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 19.12.2016 г.

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 03.02.2017 № 26

АТТЕСТОВАНА ФГБУ «НПО «Тайфун», свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.13.590/01.00305–2011/2016 от 09.02.2016, регистрационный код по Федеральному реестру ФР.1.31.2017.26212

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» Росгидромета от 28.12.2016 за номером РД 52.44.590–2016

6 ВЗАМЕН РД 52.44.590–97 «Методические указания. Определение массовой концентрации приоритетных полициклических ароматических углеводородов в атмосферных осадках и поверхностных водах. Методика выполнения измерений методом обращенной жидкостной хроматографии»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2021 г.

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Требования к показателям точности измерений 4
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, оборудованию, реактивам и материалам 6
5 Метод измерений 12
6 Требования безопасности и охраны окружающей среды 13
7 Требования к квалификации оператора 14
8 Требования к условиям измерений 15
9 Подготовка к выполнению измерений 15
9.1 Отбор и хранение проб 15
9.2 Очистка растворителей и материалов.....15
9.3 Очистка лабораторной посуды 16
9.4 Хранение материалов, реактивов и растворов 16
9.5 Подготовка колонки для очистки экстрактов проб 17
9.6 Приготовление элюента (подвижной фазы) для жидкостного хроматографа 18
9.7 Подготовка проб атмосферных осадков и поверхностных вод к анализу 18
9.7.1 Экстракция компонентов ПАУ 18
9.7.2 Очистка экстракта на хроматографической колонке с дезактивированным оксидом алюминия 18
9.7.3 Подготовка ацетонитрильного экстракта 19
9.8 Приготовление растворов аттестованных смесей и образцов для контроля 19
9.9 Подготовка жидкостного хроматографа к работе 19
10 Выполнение измерений 21

11 Вычисление результатов измерений 22
12 Контроль точности результатов измерений 23
13 Оформление результатов измерений 26
14 Нормы времени на выполнение измерений.... 27
Приложение А (обязательное) Методика приготовления аттестованных смесей и образцов для контроля, применяемых при измерении массовой концентрации приоритетных компонентов полициклических ароматических углеводородов в пробах атмосферных осадков и поверхностных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии 29
Приложение Б (справочное) Физико-химические свойства 43
Приложение В (справочное) Пример хроматограммы искусственной смеси компонентов ПАУ 45
Приложение Г (обязательное) Форма журнала регистрации результатов отбора проб и измерений массовой концентрации определяемых компонента ПАУ в атмосферных осадках и поверхностных водах 46
Библиография 47

Введение

В рамках выполнения положения [1] на территории Российской Федерации продолжает работать ранее созданная Росгидрометом система сети станций комплексного фонового мониторинга (далее – КФМ), расположенных на особо охраняемых природных территориях (ООПТ), где размещены национальные парки и биосферные природные заповедники.

Типовой (основной) программой наблюдений, осуществляемой сетью станций КФМ [2], предусмотрен отбор проб атмосферных осадков и поверхностных вод водоемов суши и измерение в них массовых концентраций ряда приоритетных токсичных и канцерогенных компонентов полициклических ароматических углеводородов (далее - компоненты ПАУ), к числу которых прежде всего относятся бенз[а]пирен (1 класс опасности), дибенз[a,h]антрацена и бенз[g,h,i]перилен. В соответствии с дополнительной программой наблюдений могут определяться также еще до 10 других наименований компонентов ПАУ различного класса опасности.

Уровни фоновых концентраций компонентов ПАУ в атмосферных осадках и поверхностных водах, как правило, ниже установленных санитарно-гигиенических нормативов предельно допустимых концентраций (ПДК). Так, в соответствии ГН 2.1.5.2280, дополнения и изменения 1 к ГН 2.1.5.1315 для бенз[а]пирена ПДК в поверхностных водах составляет 10 нг/дм^3. Значения ПДК для компонентов ПАУ в атмосферных осадках не установлены.

Крайне низкие концентрации компонентов ПАУ в поверхностных водах обуславливают необходимость применения для их измерения (контроля) высокоэффективной и высокочувствительной хроматографической методики анализа.

Настоящий руководящий документ представляют собой методику

измерений массовых концентраций бенз[a]пирена, дибенз[a,h]антрацена и бенз[g,h,i]перилена в пробах атмосферных осадков и поверхностных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с нормируемой точностью. Измерения массовых концентраций других компонентов ПАУ также могут быть выполнены одновременно по этой же методике измерений при условии наличия соответствующих градуировочных растворов: государственных стандартных образцов (ГСО) или стандартных образцов предприятия (СОП) с аттестованными значениями массовых концентраций компонентов ПАУ и установлении точности измерений по каждому определяемому веществу. Однако, характеристики погрешности не должны превышать значений, приведенных в таблице 1 настоящего руководящего документа.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ПРИОРИТЕТНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОБАХ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Дата введения – 2017–09–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерения массовой концентрации приоритетных компонентов полициклических ароматических углеводородов (далее – компонентов ПАУ) в пробах атмосферных осадков и поверхностных вод суши (далее - вода), отобранных и законсервированных по ГОСТ 17.1.5.04, ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 31861, методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в диапазоне концентраций от $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ до $50 \cdot 10^{-6}$ мг/дм^3 для бенз[а]пирена, дибенз[a,h]антрацена и бенз[g,h,i]перилена и в диапазоне концентраций от $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ до $100 \cdot 10^{-6}$ мг/дм^3 для остальных компонентов ПАУ и предназначен для использования в аналитических лабораториях, осуществляющих измерения в области государственного мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для применения на государственной наблюдательной сети станций КФМ по РД 52.04.186 (часть III, разделы 1, 2, подраздел 3.5, 3.6), работающей в рамках положения [1].

1.3 Измерения массовых концентраций бенз[а]пирена, дибенз[a,h]антрацена, бенз[g,h,i]перилена и других компонентов ПАУ в пробах воды, превышающих диапазоны концентраций, указанные в 1.1, проводят с разбавлением экстрактов проб ацетонитрилом, полученных в соответствии с 9.7.1.

2 Нормативные ссылки

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

ГОСТ Р 8.563–2009 ГСИ Методики (методы) измерений

ГОСТ Р ИСО 5725–1–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

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

ГОСТ 3186–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 27384–87 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств

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

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

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху санитарной зоны

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда.

Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 22261–94 Средства измерений электрических и магнитных величин. Общие технические условия

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

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

ПМГ 96–2009 ГСИ Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления

РМГ 60–2003 ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

РМГ 61–2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 76–2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

РД 52.04.186–89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы

ПНД Ф 12.13.1–03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях. Общие положения

ГН 2.1.5.1315–03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

ГН 2.1.5.2280–07 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дополнение изменения 1 к ГН 2.1.5.1315–03.

Примечания

1 Ссылки на остальные документы приведены в разделах 4 и А.3 (приложение А).

2 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных нормативных документов:

- национальных стандартов – в официальной системе общего пользования – на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году;

- нормативных документов Росгидромета – по РД 52.18.5–2012 и дополнений к нему – ежегодно издаваемым информационным указателям нормативных документов (ИУНД).

3 Если ссылочный нормативный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться заменённым (изменённым) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

Для воды нормы погрешности измерений показателей состава и свойств установлены в ГОСТ 27384 и составляют для диапазона массовых концентраций от $20 \cdot 10^{-6}$ до $100 \cdot 10^{-6}$ мг/дм^3 – ±50,0 %, свыше $100 \cdot 10^{-6}$ мг/дм^3 – ±25 %.

Настоящая методика измерений обеспечивает получение результатов измерений массовых концентраций компонентов ПАУ в

пробах воды с приписанными погрешностями, приведенными в таблицах 1 и 2.

Т а б л и ц а 1 – Значения характеристик погрешности измерений массовой концентрации компонентов ПАУ в пробах атмосферных осадков и поверхностных вод

Наименование определяемого компонента ПАУ	Диапазон измерений массовых концентраций компонентов ПАУ, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного измерения, полученных по методике измерений в условиях повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике измерений в условиях воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике измерений, находится с принятой вероятностью P=0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
Бенз[a]пирен	От $0{,}5\cdot10^{-6}$ до $10\cdot10^{-6}$ включ. Свыше $10\cdot10^{-6}$ до $50\cdot10^{-6}$ включ.	0,25·C** 0,10·C	0,32·C 0,23·C	0,65·C 0,45·C
Бенз[g,h,i]перилен	От $0{,}5\cdot10^{-6}$ до $10\cdot10^{-6}$ включ. Свыше $10\cdot10^{-6}$ до $50\cdot10^{-6}$ включ.	0,25·C 0,10·C	0,32·C 0,23·C	0,65·C 0,45·C
Дибенз[a,h]антрацен	От $0{,}5\cdot10^{-6}$ до $10\cdot10^{-6}$ включ. Свыше $10\cdot10^{-6}$ до $50\cdot10^{-6}$ включ.	0,25·C 0,10·C	0,32·C 0,23·C	0,65 C 0,45·C
Антрацен, флуорантен, пирен, хризен, перилен, тетрафен, бенз[b]флуорантен, бенз[k]флуорантен, бенз[e]пирен	От $1{,}0\cdot10^{-6}$ до $20\cdot10^{-6}$ включ. Свыше $20\cdot10^{-6}$ до $100\cdot10^{-6}$ включ.	0,25·C 0,10·C	0,32·C ¶ 0,65·	0,65·C 0,45·C

* Показатель воспроизводимости установлен на основе экспериментальных исследований в пяти лабораториях.

** Измеренное значение определяемого компонента ПАУ.

Т а б л и ц а 2 – Диапазон измерений массовых концентраций компонентов ПАУ в пробах атмосферных осадков и поверхностных вод, значения предела повторяемости и предела воспроизводимости

Наименование определяемого компонента ПАУ	Диапазон измерений массовых концентраций компонентов ПАУ, мг/дм^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, мг/дм^3
Бенз[а]пирен	От $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ до $10 \cdot 10^{-6}$ включ. Свыше $10 \cdot 10^{-6}$ до $50 \cdot 10^{-6}$ включ.	$0{,}69 \cdot C$ $0{,}28 \cdot C$	$0{,}89 \cdot C$ $0{,}64 \cdot C$
Бенз[g,h,i]перилен	От $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ до $10 \cdot 10^{-6}$ включ. Свыше $10 \cdot 10^{-6}$ до $50 \cdot 10^{-6}$ включ.	$0{,}69 \cdot C$ $0{,}28 \cdot C$	$0{,}89 \cdot C$ $0{,}64 \cdot C$
Дибенз[а,h]антрацен	От $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ до $10 \cdot 10^{-6}$ включ. Свыше $10 \cdot 10^{-6}$ до $50 \cdot 10^{-6}$ включ.	$0{,}69 \cdot C$ $0{,}28 \cdot C$	$0{,}89 \cdot C$ $0{,}64 \cdot C$
Антрацен, флуорантен, пирен, хризен, перилен, тетрафен, бенз[b]флуорантен, бенз[k]флуорантен, бенз[e]пирен	От $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ до $20 \cdot 10^{-6}$ включ. Свыше $20 \cdot 10^{-6}$ до $100 \cdot 10^{-6}$ включ.	$0{,}69 \cdot C$ $0{,}28 \cdot C$	$0{,}89 \cdot C$ $0{,}64 \cdot C$

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

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений:

- высокоэффективный жидкостной хроматограф (далее – жидкостной хроматограф), например, типа «Твинкл» с флуоресцентным детектором FP-210 японской фирмы «Джаско» [5] - модернизированный вариант прибора, оснащенного аналого-цифровым преобразователем (АЦП) [6] и программным обеспечением

«НетХром» отечественной фирмы ООО НПФ «Мета Хром» [7], предназначенный для автоматизированного измерения и обработки хроматографического сигнала, хранения результатов измерений на базе персонального компьютера или другой аналогичный автоматизированный жидкостной хроматограф отечественного или зарубежного производства;

- аналого-цифровой преобразователь (АЦП) по паспорту предприятия ООО НПФ «Мета-хром», Йошкар-Ола;

- автоматический самопишущий потенциометр КСП-4 со шкалой регистрации 0–10 мВ, пределом допустимой погрешности измерения ±0,5 % по ГОСТ 12997–84;

- микрошприцы типа «Hamilton» вместимостью 50, 100, 250 мм^3;

- весы специального класса точности по ГОСТ Р 53228–2008 с наибольшим пределом взвешивания 200 г и пределами допустимой погрешности, равными ±0,5 мг при взвешивании в интервале от 0,01 до 50 г включ. ±1,0 мг при взвешивании в интервале от 50 до 200 г включ.;

- гиря для юстировки весов массой 200 г типа Е 2 по ГОСТ OIML R 111–1–2009;

- барометр-анероид типа М-67 по ТУ 2504–1797–75;

- гигрометр психрометрический типа ВИТ-2 по ТУ 25-11.1645–84;

- термометр ртутный стеклянный лабораторный с диапазоном измерений от 0 ^{0}С до 150 ^{0}С и ценой деления 1 ^{0}С;

- колбы мерные исполнения 1 и 2 номинальной вместимостью 10, 25, 100, 250, 500, 1000 см^3 2-го класса точности по ГОСТ 1770–74;

- цилиндры мерные исполнения 1 номинальной вместимостью 10, 25,100, 500, 1000 см^3 1-го класса точности по ГОСТ 1770–74;

- пробирки мерные исполнения 2 номинальной вместимостью 5 см^3 с ценой деления 0,1 см^3 по ГОСТ 1770–74;

- пипетки градуированные типа 1 номинальной вместимостью 1, 2, 5 $см^3$ 2-го класса точности по ГОСТ 29217–91.

Примечание – Все перечисленные средства измерения должны быть поверены и иметь клеймо поверителя или свидетельство о поверке. Допускается использование других аналогичных средств измерений, обеспечивающих точность измерений, указанную в таблице 1.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие вспомогательные устройства и оборудование:

- колонка хроматографическая (аналитическая) стальная 150х3 мм с Сепарон SYXRP-S ($С_{18}$ super) – 5 мкм или Силосорб $С_{18}$ – 5 мкм фирмы «Элсико»;

- колонка хроматографическая (предколонка) стальная 50х3 мм с Сепарон SYXRP-S ($С_{18}$ super) – 5 мкм или Силосорб $С_{18}$ – 5 мкм фирмы «Элсико»;

- комплект набора для фильтрации образцов проб с держателем на 13 мм фирмы «Диа-М»;

- колонка хроматографическая стеклянная диаметром 1,5-2,0 и длиной 25-30 см с краником, предназначенная для очистки экстрактов проб;

- автоматический или ручной осадкосборник;

- аппарат ультразвуковой для экстракции (импортный);

- аппарат универсальный для встряхивания проб жидкостей типа АВУ–6–С по ТУ 64–1–24–51–78;

- установка лабораторная стеклянная для перегонки растворителей;

- баня водяная лабораторная типа БВЛ по ТУ 79–231–77;

- ротационный вакуумный испаритель типа ИР–1М по ГОСТ 28165–89;

- компрессор воздушный типа УК–40 по ТУ 61–1–29–85;

- электропечь муфельная лабораторная типа ПМ-10 вместимостью камеры 6,5 $дм^3$, диапазон автоматического регулирования температур от 100 ^{0}С до 1000 ^{0}С по ТУ 79-337–72;

- плитка электрическая с закрытой спиралью типа ЭПШ 1-0,8/220 по ГОСТ 14919–83;

- шкаф сушильный лабораторный типа SNOL по ТУ 16–681.032–84;

- шкаф сушильный типа ШС-3 по ТУ 16-531-299–88

- дистиллятор по ТУ 61-1-721–79;

- бидистиллятор стеклянный по ТУ 25-11-1592–81;

- прибор для получения особо чистой воды типа «Водолей» по ТУ 2.115.000.000, сертификат № 020010166 Государственного реестра средств измерений (как средство измерения не используется);

- воронка Бюхнера по ГОСТ 9147–73;

- эксикатор диаметром от 15 до 30 см по ГОСТ 25336–82;

- колбы конические исполнения 2 номинальной вместимостью 50, 100, 250 $см^3$ по ГОСТ 25336–82;

- колбы круглодонные исполнения 1 номинальной вместимостью 100, 250, 500 $см^3$ по ГОСТ 25336–82;

- колбы грушевидные исполнение 1 вместимостью 50 и 100 $см^3$ по ГОСТ 25336–82;

- стаканы типа В исполнения 1 номинальной вместимостью 100 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336–82;

- стаканчики для взвешивания (СВ бюксы) по ГОСТ 25336–82;

- воронки стеклянные химические типа В диаметром 56, 75 мм по ГОСТ 25336–82;

- стаканы исполнения 1 и 2 номинальной вместимостью 50, 100, 250, 400, 800 по ГОСТ 25336–82;

- воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 номинальной

вместимостью 25, 100, 500, 1000, 2000 $см^3$ по ГОСТ 25336–82;

- бутылки из бесцветного и темного стекла под крышку с винтовой резьбой типа БВ-100, БВ-500, БВ-1000 номинальной вместимостью 100, 500, 1000 $см^3$ по ГОСТ Р 51477–99;

- персональный компьютер в комплекте с монитором и принтером;

- штатив лабораторный с набором лапок и колец;

- ножницы, пинцет;

- холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других вспомогательных устройств и оборудования, в том числе импортного, обеспечивающих точность измерений, указанную в таблице 1.

4.3 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

- СОП компонентов ПАУ в запаянных стеклянных ампулах по 1-2 $см^3$. Массовая концентрация компонентов ПАУ в ацетонитриле или в н-гексане, мкг/$см^3$ и относительная погрешность аттестованного значения при Р=0,95 приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения характеристик погрешности массовой концентрации компонентов ПАУ в СОП

Номер СОП, п.п.	Наименование ПАУ	Массовая концентрация компонентов ПАУ, мкг/$см^3$	Относительная погрешность аттестованного значения при Р=0,95, %
0101-03	Антрацен	200	5
0102-03	Флуорантен	200	5
0103-03	Пирен	200	5
0104-03	Хризен	200	5
0105-03	Перилен	200	5
0106-03	Тетрафен	200	5
0107-03	Бенз[a]пирен	200	5
0108-03	Бенз[b]флуорантен	200	5
0109-03	Бенз[k]флуорантен	200	5
01010-03	Бенз[e]пирен	200	5
01011-03	Дибенз[a,h]антрацен	100	5
01012-03	Бенз[g,h,i]перилен	100	5

- ацетон марки ч. или ч.д.а. по ГОСТ 2603–79;

- н-гексан марки х.ч. по ТУ 2631-006-29483781–2009;

- ацетонитрил для ВЭЖХ марки Ф по ТУ 6-09-14-2167–84;

- алюминий оксид для хроматографии по МРТУ 6-09-5296–98;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

- спирт этиловый ректифицированный по ГОСТ 5962–2013;

- натрий сернокислый безводный марки х.ч. по ГОСТ 4166–76;

- кислота серная марки х.ч. по ГОСТ 4204–77;

- калий двухромовокислый марки х.ч. по ГОСТ 4220–78;

- фильтры мембранные капроновые диаметром 13 мм и 50 мм фирмы «Диа-М»;

- стекловата типа УТВ по ТУ 16-50-30–85;

- бумага фильтровальная по ГОСТ 12026–76;

- шланги силиконовые диаметром 6 мм по ТУ 38-10-61-52–77;

- вата медицинская;

- моющее средство (бесфосфатное);

- индивидуальные соединения ПАУ импортные или отечественные марки х.ч.: антрацен, флуорантен, пирен, тетрафен, хризен, бенз[b]флуорантен, бенз[k]флуорантен, бенз[e]пирен, бенз[a]пирен, перилен, бенз[g,h,i]перилен, дибенз[a,h]антрацен;

- государственный стандартный образец (ГСО 7515–98) состава раствора бенз[a]пирена в гексане или в ацетонитриле, массовая концентрация 100 мкг/см^3 с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5,0 %;

- ГСО компонентов ПАУ (раствор в ацетонитриле) для градуировки жидкостного хроматографа.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других реактивов и материалов, в том числе импортных, обеспечивающих точность измерений, указанную в таблице 1.

5 Метод измерений

5.1 Метод измерений компонентов ПАУ основан на извлечении их из проб атмосферных осадков и поверхностных вод н-гексаном (далее - гексан) при комнатной температуре с последующей очисткой экстракта на хроматографической колонке с оксидом алюминия и переводом в ацетонитрильный экстракт. Очистку экстракта проводят по мере необходимости.

5.2 Обезвоживание экстракта компонентов ПАУ проводят с применением прокаленного натрия сернокислого.

5.3 Концентрирование экстракта проводят с использованием ротационного вакуумного испарителя.

5.4 Для устранения влияния мешающих веществ, которое возникает на стадиях пробоподготовки, используют метод экстракции гексаном при комнатной температуре и метод очистки экстракта колоночной хроматографией.

5.5 Выполнение измерений содержания компонентов ПАУ проводят на жидкостном хроматографе с флуоресцентным детектором и колонкой с сорбентом для работы в обращенном варианте разделения анализируемой смеси.

В качестве подвижной фазы используют смесь ацетонитрила и воды в объемном соотношении 80:20 соответственно.

5.6 Идентификацию компонентов ПАУ проводят по совпадению времени удерживания пиков компонентов ПАУ на хроматограммах пробы воды и проб градуировочных растворов, полученных в одинаковых условиях выполнения измерений по разделу 10.

5.7 Определение массовой концентрации каждого компонента ПАУ проводят путем сравнения площадей или высот пиков на хроматограммах анализируемых и градуировочных растворов,

полученных в одинаковых условиях выполнения измерений по разделу 10.

5.8 Минимально детектируемые количества компонентов ПАУ в хроматографируемом объеме (100 мкл) составляют, нг:

- антрацен..... 0,5
- флуорантен..... 0,7
- пирен..... 0,8
- хризен..... 0,5
- перилен..... 1,0
- тетрафен..... 0,1
- бенз[b]флуорантен..... 0,1
- бенз[k]флуорантен..... 0,1
- бенз[e]пирен..... 0,4
- бенз[a]пирен..... 0,3
- дибенз[a,h]антрацен..... 0,1
- бенз[g,h,i]перилен..... 0,3.

6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

6.1 Безопасность труда при измерении массовой концентрации компонентов ПАУ в пробах атмосферных осадков и поверхностных вод обеспечивается выполнением правил по безопасности труда: при производстве наблюдений и лабораторных работ на сети Росгидромета [3], при эксплуатации электроустановок, рассчитанных на напряжение 220/380 В [4], требованиями пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004, при оснащении средствами пожаротушения согласно ГОСТ 12.4.009, соблюдением правил и мер предосторожности при работе с веществами 1–3 класса опасности согласно ГОСТ 12.1.007.

6.2 Оператор должен пройти инструктаж в соответствии с требованиями ПНДФ 12.13.1, соблюдать правила и меры предосторожности при работе с токсичными и канцерогенными углеводородами, летучими органическими растворителями.

6.3 Выполнение работ на жидкостном хроматографе проводят с соблюдением правил, указанных в инструкции по эксплуатации прибора [5].

6.4 Мероприятия по обеспечению охраны окружающей среды от загрязнения сводятся к ликвидации и утилизации всех жидких и твердых отходов, образующихся при проведении анализов проб.

Жидкие отходы – отработанные растворители собираются раздельно в стеклянные бутыли с пробками, по мере накопления они подвергаются очистке и повторно используются в работе.

Жидкие отходы временно хранятся либо в вытяжном шкафу, либо в металлическом сейфе, расположенном на территории предприятия.

Водные отработанные смеси не содержат загрязняющие вещества с превышением установленных норм ПДК, поэтому они сливаются канализацию.

Твердые нетоксичные отходы – отработанные фильтры, материалы утилизируются как твердые бытовые отходы, которые вывозятся на полигон для захоронения или на мусороперерабатывающие предприятия.

7 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов могут быть допущены инженер или техник, имеющие химическое образование, навыки работы в химической лаборатории и опыт работ в области

жидкостной хроматографии.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений должны соблюдаться условия в соответствии с ГОСТ 22261. Выполнение измерений проводят при условиях:

- температура окружающего воздуха, ^{0}С ..... 20±10;
- атмосферное давление, кПа (мм рт.ст.) ..... от 84 до 106 (от 630 до 795);
- относительная влажность воздуха, % ..... от 40 до 80;
- напряжение переменного тока в сети питания, В ..... 220±10;
- частота переменного тока в сети питания, Гц ..... 50±1.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Пробы атмосферных осадков и поверхностных вод отбирают в соответствии с требованиями [2] и ГОСТ 17.1.5.05.

9.1.2 Хранение проб воды производят в бутылях из темного стекла, вместимостью 1 дм^3 в холодильнике при температуре от 4 ^{0}С до 8 ^{0}С.

Пробы воды предварительно консервируют гексаном в количестве от 20 до 50 см^3 на 1 дм^3 воды.

9.1.3 Срок хранения в холодильнике законсервированных проб составляет не более месяца.

9.2 Очистка растворителей и материалов

9.2.1 Гексан, ацетон и другие растворители, используемые в

процессе проведения экстракции и очистки проб воды, при необходимости предварительно перегоняют на установке для перегонки растворителей.

9.2.2 Твердые материалы, используемые в процессе проведения измерений компонентов ПАУ, прокаливают в сушильном шкафу или муфельной печи в течение от 3 до 5 ч.

Сульфат натрия прокаливают при температуре 300 ^{0}С, оксид алюминия – при температуре от 600 ^{0}С до 800 ^{0}С в течение 6 ч.

Стекловату и вату медицинскую очищают промывкой гексаном и спиртом и высушивают их в сушильном шкафу при температуре около 100 ^{0}С.

9.3 Очистка лабораторной посуды

Используемая в процессе проведения измерений лабораторная посуда должна быть вымыта с использованием синтетических моющих средств. Затем посуду тщательно промывают водопроводной водой и ополаскивают не менее двух раз дистиллированной водой, после чего высушивают в сушильном шкафу при температуре от 150 ^{0}С до 180 ^{0}С в течение от 3 до 5 ч. Мерные колбы, цилиндры, стаканы и пробирки предварительно обрабатывают хромовой смесью, которую готовят растворением 20-30 г тонко измельченного двухромовокислого калия в 1 дм^3 концентрированной серной кислоты. Вся чистая посуда перед использованием ополаскивается перегнанным гексаном.

9.4 Хранение материалов, реактивов и растворов

Все реактивы, материалы и растворы хранят в герметично закрытой стеклянной посуде с наклеенными этикетками. Экстракты проб и растворы аттестованных смесей (АС) хранят в холодильнике

при температуре от 4 ^{0}С до 8 ^{0}С. Срок хранения составляет не более 3 месяцев. Экстракты проб могут храниться также при комнатной температуре не более 6 ч. Прокаленные оксид алюминия и сульфат натрия хранят при комнатной температуре не более 3 месяцев.

9.5 Подготовка колонки для очистки экстрактов проб

9.5.1 В качестве адсорбента для очистки проб воды методом колоночной хроматографии используют оксид алюминия, дезактивированный бидистиллированной водой (4,0 % по массе).

Дезактивацию оксида алюминия проводят в следующей последовательности: фильтр «белая лента» помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 и наносят на него пипеткой рассчитанное количество воды. Затем в колбу помещают рассчитанное количество адсорбента и гексана в количестве, достаточном для покрытия всей порции оксида алюминия слоем растворителя. После этого колбу с приготовленной смесью устанавливают в аппарат для встряхивания на 2 ч. По завершению операции интенсивного встряхивания растворитель сливают, а оксид алюминия высушивают до воздушно-сухого состояния.

9.5.2 Приготовленным адсорбентом заполняют стеклянную хроматографическую колонку с краником. Для этого в нижнюю часть колонки помещают тампон из стекловаты, при закрытом положении краника добавляют в колонку 5–6 см^3 перегнанного гексана и постукивая по колонке равномерно через воронку вносят 8–10 г адсорбента. После осаждения слоя адсорбента добавляют в колонку прокаленный сульфат натрия (слой высотой 1–1,5 см), а избыток гексана опускают до уровня слоя сульфата натрия путем открытия краника на колонке.

После выполнения указанных процедур хроматографическая

колонка подготовлена к работе.

9.6 Приготовление элюента (подвижной фазы) для жидкостного хроматографа

Ацетонитрил смешивают с бидистиллированной водой в соотношении 80:20 и фильтруют полученный раствор через мембранный фильтр диаметром 50 мм с использованием воронки Бюхнера под разрежением. Дегазацию элюента проводят не менее 30 мин.

9.7 Подготовка проб атмосферных осадков и поверхностных вод к анализу

9.7.1 Экстракция компонентов ПАУ

Отмеренную в количестве 1 $дм^3$ пробу атмосферных осадков или поверхностных вод помещают в делительную воронку вместимостью 1 $дм^3$, добавляют 50 $см^3$ перегнанного гексана и перемешивают в аппарате для встряхивания или вручную в течение около 30 мин. Затем гексановый экстракт сливают в круглодонную колбу для последующего концентрирования. Операцию экстракции повторяют 2-3 раза, полученные экстракты объединяют и упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани от 40 ^{0}С до 45 ^{0}С до объема около от 2 до 3 $см^3$.

9.7.2 Очистка экстракта на хроматографической колонке с дезактивированным оксидом алюминия

Упаренный гексановый экстракт количественно переносят в подготовленную к работе хроматографическую колонку с оксидом алюминия. Затем открывают краник и сливают гексан со скоростью потока от 1,5 до 2,0 $см^3$/мин до уровня слоя сульфата натрия; далее

краник перекрывают, а собранную фракцию отбрасывают. Затем вновь приливают в колонку от 50 до 60 $см^3$ чистого гексана, открывают краник и, пропуская поток растворителя с той же скоростью, собирают фракцию объемом от 45 до 50 $см^3$, в которой содержатся все компоненты ПАУ.

Для каждой пробы целесообразно использовать свою хроматографическую колонку.

9.7.3 Подготовка ацетонитрильного экстракта

Очищенный гексановый экстракт переносят в круглодонную колбу и упаривают на ротационном вакуумном испарителе до объема 4-5 $см^3$. Затем экстракт количественно переносят в пробирку со шлифом и вновь упаривают до полного удаления гексана. К сухому остатку в пробирке добавляют от 5 до 6 $см^3$ ацетонитрила и упаривают полученный ацетонитрильный экстракт до объема около 1,0 $см^3$.

9.8 Приготовление растворов аттестованных смесей и образцов для контроля

Приготовление растворов аттестованных смесей (АС) бенз[а]пирена, дибенз[a,h]антрацена бенз[g,h,i]перилена и других компонентов ПАУ, а также образцов для контроля (ОК) проводят в соответствии с методикой, изложенной в приложении А.

9.9 Подготовка жидкостного хроматографа к работе

9.9.1 Включение и порядок подготовки жидкостного хроматографа к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации данного прибора [5].

При установке колонок тщательно проверяют герметичность их

подключения на линии ввода пробы. Обычно это устанавливают опытным путем: затягивают штуцера, включают насос подачи элюента и в случае появления утечки жидкости в местах сочленения дополнительно их подтягивают.

9.9.2 Выставляют «электрический нуль» прибора и прописывают на ленте потенциометра КСП-4 нулевую линию в течение 10 мин. Дрейф нулевой линии должен быть не более 2 % в час. В противном случае промывают колонки чистым ацетонитрилом (примерно берут 100 $см^3$), а затем вновь уравновешивают элюентом.

9.9.3 АЦП должен быть подключен с помощью соответствующих разъемов к выходу сигнала с блока флуоресцентного детектора FP-210 параллельно с потенциометром КСП-4 и к входу персональному компьютера.

9.9.4 Условия выполнения измерений следующие:

- колонка хроматографическая (аналитическая) стальная 150х3 мм с Сепарон SYXRP-S ($С_{18}$ super) – 5 мкм или Силосорб $С_{18}$ – 5 мкм фирмы «Элсико»;

- колонка хроматографическая (предколонка) стальная 50х3 мм с Сепарон SYXRP-S ($С_{18}$ super) – 5 мкм или Силосорб $С_{18}$ – 5 мкм фирмы «Элсико»;

- детектор флуоресцентный типа FP-210, напряжение накала на ксеноновой лампе – 650 В, длина волны экстинкции – 305 нм, длина волны эмиссии – 430 нм;

- элюент – смесь ацетонитрила и воды в соотношении 80:20, давление элюента на входе в колонки – около 100 $кг/см^2$ при скорости потока 1,0 $см^3$/мин или около 130 $кг/см^2$ при скорости потока 2,0 $см^3$;

- рабочая шкала измерений (делитель масштаба на блоке детектора FP-210 – 4, или 8, при использовании АЦП – 1-3 мВ);

- объем вводимой пробы (петли дозатора) 20 или 50 или 100 $мм^3$.

10 Выполнение измерений

10.1 Перед выполнением измерений промывают дозирующую петлю инжектора чистым ацетонитрилом. Для этого с помощью хроматографического микрошприца в петлю инжектора вводят ацетонитрил в объеме, превышающем в 1,5-2 раза объем дозирующей петли. После этого, в начале и в конце серии измерений проводят градуировку жидкостного хроматографа с помощью растворов АС измеряемых компонентов ПАУ. Полученные данные используют в дальнейшем для расчета концентраций и идентификации компонентов ПАУ по времени удерживания.

10.2 Из упаренных ацетонитрильных экстрактов проб отбирают в микрошприц определенный объем образца (объем должен быть больше в 1,5-2 раза объема дозирующей петли) и вводят его в жидкостной хроматограф. При этом на ленте потенциометра КСП-4 автоматически фиксируется начало записи результата измерений.

Каждый образец пробы анализируется 2 раза.

После выполнения серии измерений проводят измерения «холостых» проб в аналогичных условиях анализа.

10.3 В целях избежание засорения инжектора и колонок все экстракты проб перед анализом подвергают фильтрации через мембранный фильтр (отдельный для каждой пробы).

Профильтрованный экстракт пробы собирают в пробирку и измеряют исходный объем пробы с помощью соответствующей градуированной пипетки.

10.4 Идентификацию компонентов ПАУ проводят путем сравнения времени удерживания пика на хроматограмме пробы со временем удерживания пика на хроматограмме раствора АС. При неудовлетворительном качестве разделения пиков в аликвоту

экстракта пробы вносят раствор АС измеряемого компонента ПАУ и по возрастанию высоты пика на хроматограмме пробы с добавкой проводят соответствующую идентификацию.

10.5 Физико-химические свойства определяемых компонентов ПАУ с указанием оптимальных характеристических длин волн для детектирования приведены в приложении Б.

Пример хроматограммы искусственной смеси компонентов ПАУ приведен в приложении В.

11 Вычисление результатов измерений

Расчет массовой концентрации каждого компонента ПАУ проводят методом внешнего стандарта с учетом его содержания в «холостых» пробах». Обработка хроматографической информации может быть проведена либо вручную, либо с использованием автоматизированной системы, например, «Нет-Хром» [6, 7] на базе персонального компьютера.

В случае обработки хроматограммы вручную с использованием потенциометра КСП-4 вычисления выполняют по формуле

$$C_{i,пр} = \frac{S(H)_{i,пр} \cdot C_{i,AC} \cdot V_{экстр} \cdot R_1}{S(H)_{i,AC} \cdot V_0 \cdot R_2 \cdot K_i} \qquad (1)$$

где $C_{i,пр}$ и $C_{i,AC}$ – концентрация i-го компонента в пробе и в аттестованной смеси, соответственно, нг/см^3;

$S(H)_{i,пр}$ и $S(H)_{i,AC}$ – площадь (высота) пика i-го компонента в пробе и в аттестованной смеси, соответственно, мм^2(мм);

$V_{экстр}$ – объем экстракта пробы, см^3;

V_0 – объем пробы воды, дм^3;

R_1 и R_2 – масштаб шкалы регистрации пиков при анализе экстракта пробы и аттестованной смеси, соответственно;

K_i – коэффициент для *i*-го ПАУ, учитывающий неконтролируемые потери массы компонента при выполнении измерений и хранении проб.

Для бенз[a]пирена и бенз[ghi]перилена K_i = 0,8.

Для перехода массовой концентрации $C_{i,пр}$ рассчитанной по формуле (1), нг/дм^3 в значение мг/дм^3, полученное значение умножают на пересчетный коэффициент 10^{-6}.

12 Контроль точности результатов измерений

12.1 Показатели точности, правильности прецизионности окончательных результатов измерений массовой концентрации компонентов ПАУ в пробах атмосферных осадков и поверхностных вод определяются погрешностями, возникающие на стадии отбора проб воды, подготовки их к измерению и на стадии измерения массовой концентрации компонентов ПАУ в экстрактах проб воды.

Погрешности, возникающие на стадиях отбора проб и их подготовки к измерениям, учитывают общим коэффициентом K_i в формуле (1) раздела 11.

12.2 Контроль характеристик погрешности измерения массовой концентрации компонентов ПАУ в экстрактах проб воды проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1 (точность, основные положения и определения), ГОСТ Р ИСО 5725-6 (использование значений точности на практике), МИ 2881 (проверка приемлемости результатов анализа), РМГ 60 (приготовление аттестованных смесей), РМГ 76 (внутренний контроль), ПМГ 96 (формы представления результатов).

12.3 Контроль характеристик погрешности методики измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563 включает оперативный (внутренний) контроль показателей повторяемости (сходимости),

воспроизводимости (прецизионности) и точности результатов измерения массовой концентрации компонентов в экстрактах проб воды. Внутренний контроль характеристик погрешности методики измерений проводит ведущий инженер, программу контроля и контрольные образцы готовит главный специалист аналитической лаборатории.

12.4 Образцами для проведения контроля характеристик погрешности методики измерений являются:

- для показателя повторяемости – выборочные экстракты сетевых проб воды или проб раствора АС, приготовленных по приложению А;

- для показателя воспроизводимости – экстракты равных по объему проб воды или проб раствора АС, приготовленных по приложению А;

- для показателя точности – пробы растворов АС, приготовленных по приложению А.

Анализ контрольных образцов выполняют в соответствии с разделом 10.

12.5 Оперативный контроль качества результатов измерений сходимости, воспроизводимости и точности проводят и оценивают по результатам сравнения значений показателей повторяемости, воспроизводимости и точности, полученных из массива контрольных измерений, с пределами этих характеристик, представленных в таблице 1 для точности и в таблице 2 для повторяемости и воспроизводимости методики измерений.

12.5.1 Контроль повторяемости (сходимости) измерений проводят по величине, среднего квадратического отклонения (СКО) результатов единичного измерения σ_r, полученных по методике в условиях трехкратной повторяемости.

12.5.2 Оценку значения показателя повторяемости для каждого определяемого компонента ПАУ по методике измерений проводят в ходе рабочих измерений массовой концентрации компонентов ПАУ в экстрактах сетевых проб путем измерения 5-й рабочей пробы с трехкратной повторяемостью. В таком случае программа «NetChromWin» на закладке «Статистика»: поверка – расчет относительного СКО в таблице результатов расчета показывает полученные значения: выборочное среднее, мг/дм^3, СКО, σ_r, мг/дм^3 и относительное СКО, %.

12.5.3 Показатель повторяемости методики измерений массовой концентрации компонентов в пробах воды считается удовлетворительным, если выполняется условие

$$\sigma_r < r \ , \qquad (2)$$

где σ_r и r – значения показателя повторяемости для каждого определяемого компонента ПАУ по методике измерений соответственно измеренное СКО, σ_r (см.таблицу 1) и предельное СКО, r (см.таблицу 2), мг (дм^3), мг/дм^3.

Показатель повторяемости методики проверяется ежедневно при проведении измерений серии проб, но не реже одного раза в неделю.

12.5.4 Оценку значения показателя воспроизводимости σ_R для каждого определяемого компонента по методике измерений проводят по результатам анализов трех равных частей проб воды рабочей пробы, выполненных с интервалом примерно в 5 дней. По результатам измерений в соответствии РМГ 61 рассчитывают показатель СКО воспроизводимости.

12.5.5 Показатель воспроизводимости результатов измерений определяемых компонентов ПАУ по методике измерений считается удовлетворительным, если выполняется условие

$$\sigma_R < R, \quad (3)$$

где σ_R и R – значения показателя воспроизводимости измеренных массовых концентраций определяемых компонентов ПАУ в пробах воды соответственно измеренный (см.таблицу 1) и предельный (см.таблицу 2), мг/дм^3.

Показатель воспроизводимости контролируют каждый раз после смены приготовленной партии элюента, но не реже одно раза в месяц.

12.5.6 Оценку значения показателя точности для каждого определяемого компонента по методике измерений проводят по результатам определения массовой концентрации компонента в растворах образцов АС. Для расчета показателя точности в соответствии с РМГ 61 готовят по приложению А три-пять экземпляров одной АС, концентрация раствора которой соответствует области измерений на жидкостном хроматографе. По результатам измерений в соответствии с РМГ 61 рассчитывают значение показателя точности.

12.5.7 Показатель точности результатов измерений определяемых компонентов ПАУ по методике измерений считается удовлетворительным, если выполняется условие

$$\Delta_{изм} < \Delta \quad (4)$$

где $\Delta_{изм}$ и Δ – показатели точности значений измеренных массовых концентраций определяемых компонентов ПАУ в пробах воды соответственно измеренный и предельный (см.таблицу 1), мг/дм^3.

Показатель точности методики измерений контролируют не реже одно раза в полгода.

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результаты измерений массовой концентрации

определяемого компонента ПАУ в пробах атмосферных осадков и поверхностных вод на ООПТ (станция КФМ) и в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде

$$C_{i,\,пр} \pm \Delta \text{ при } P=0{,}95, \qquad (5)$$

где $C_{i,пр}$, – результат измерений массовой концентрации определяемого компонента в атмосферных осадках или поверхностных водах в пункте наблюдения, рассчитанная по формуле (1) с учетом, пересчетного коэффициента 10^{-6}, мг/дм^3;

$\pm\Delta$ – значение характеристики погрешности методики измерений, соответствующее результату измерений (показатель точности), мг/дм^3, при P=0,95, приведен в таблице 1.

13.2 Числовое значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же порядка, что и значение характеристики погрешности измерений.

13.3 Форма журнала регистрации результатов измерений массовой концентрации компонентов ПАУ в атмосферных осадках и поверхностных водах приведена в приложении Г.

14 Нормы времени на выполнение измерений

Расчет норм времени проведен при определении трех измеряемых компонентов ПАУ в 10 пробах воды и представлен в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Нормы времени на анализ 10 проб воды

Наименование операции	Норма времени, ч
1 Приготовление растворов аттестованных смесей	1,5
2 Приготовление элюента (ацетонитрил/вода)	1,5
3 Подготовка жидкостного хроматографа к работе	1,0
3 Градуировка жидкостного хроматографа	2,0
4 Подготовка ацетонитрильных экстрактов проб воды	3,0
5 Измерение приоритетных компонентов ПАУ в экстрактах проб воды	3,0
6 Вычисление результатов измерений компонентов ПАУ в экстрактах проб воды	1,0
7 Мытье посуды и сушка	2,0
8 Контроль качества измерений компонентов ПАУ	3,0
Всего	18,0

Приложение А
(обязательное)

Методика приготовления аттестованных смесей и образцов для контроля, применяемых при измерении массовой концентрации приоритетных компонентов полициклических ароматических углеводородов в пробах атмосферных осадков и поверхностных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

А.1 Назначение и область применения

Методика предназначена для приготовления растворов АС, применяемых для установления (построения) градуировочной характеристики и контроля погрешности при выполнении измерений по методике измерений массовой концентрации компонентов ПАУ в пробах атмосферных осадков и поверхностных вод методом жидкостной хроматографии.

Растворы АС используются также при приготовлении образцов для контроля (ОК) погрешности измерений.

Методика разработана в соответствии с требованиями РМГ 60.

АС представляют собой растворы определяемых компонентов ПАУ в ацетонитриле, которые готовят либо из ГСО, СОП, либо из индивидуальных чистых веществ объемно-весовым методом с последующим разбавлением до необходимой концентрации.

Приготовление ОК производят путем внесения соответствующих растворов АС в заданных количествах в дистиллированную воду.

А.2 Метрологические характеристики

А.2.1 Метрологические характеристики АС рассчитывают в

соответствии с РМГ 60 (пункт 7.10). Оценку показателей прецизионности (повторяемости, воспроизводимости или внутрилабораторной прецизионности) методики измерений (анализа) с использованием АС и ОК проводят в соответствии с РМГ 61.

А.2.2 Процедура приготовления позволяет получить такие растворы АС и ОК, в которых истинные концентрации определяемых компонентов ПАУ с вероятностью Р=0,95 отличаются от приписанных не более, чем на величины предельных значений погрешностей, указанных в таблицах А.1 и А.2.

Значения массовых концентраций компонентов ПАУ даны в указанных таблицах в виде диапазонов, поскольку при выполнении операции взвешивания навесок на аналитических весах для приготовления АС из индивидуальных веществ, а также из ГСО и СОП их массы по техническим причинам могут быть отличными от строго установленного значения.

Таблица А.1 - Значения массовой концентрации компонентов ПАУ в аттестованных смесях и характеристики погрешности аттестованного значения

Наименование вещества	Значения массовой концентрации $C_{АС}$, мкг/см^3 и погрешности $\Delta_{АС}$, мкг/см^3 для смесей							
	$АС_{исх}$		$АС_1$		$АС_2$		$АС_3$	
	$C_{АСисх}$	$\Delta_{АСисх}$	$C_{АС1}$	$\Delta_{АС1}$	$C_{АС2}$	$\Delta_{АС2}$	$C_{АС3}$	$\Delta_{АС3}$
Бенз[а]пирен	100-200	0,065· $C_{АСисх}$	1-2	0,070· $C_{АС1}$	0,01-0,02	0,070· $C_{АС2}$	0,002-0,004	0,07· $C_{АС3}$
Дибенз[а,h]антрацен	100-200	0,065· $C_{АСисх}$	1-2	0,070· $C_{АС1}$	0,01-0,02	0,070· $C_{АС2}$	0,002-0,004	0,07· $C_{АС3}$
Бенз[g,h,i]перилен	100-200	0,065· $C_{АСисх}$	1-2	0,070· $C_{АС1}$	0,01-0,02	0,070· $C_{АС2}$	0,002-0,004	0,07· $C_{АС3}$
Антрацен, флуорантен, пирен, хризен, перилен, тетрафен, бенз[b]флуорантен, бенз[k]флуорантен, бенз[e]пирен	100-500	0,065· $C_{АСисх}$	1-5	0,070· $C_{АС1}$	0,01-0,05	0,070· $C_{АС2}$	0,002-0,005	0,07· $C_{АС3}$
	100-500	0,065· $C_{АСисх}$	1-5	0,070· $C_{АС1}$	0,01-0,05	0,070· $C_{АС2}$	0,002-0,005	0,07· $C_{АС3}$

Таблица А.2 - Значения массовой концентрации компонентов ПАУ в образцах для контроля и характеристики погрешности аттестованного значения

Наименование вещества	Значения массовой концентрации $C_{ОК}$, мкг/дм^3 и погрешности $\Delta_{ОК}$, мкг/дм^3 для образцов							
	$ОК_{хол}$		$ОК_1$		$ОК_2$		$ОК_3$	
	$Сок_{хол}$	$\Delta ок_{хол}$	$C_{ОК1}$	$\Delta_{ОК1}$	$C_{ОК2}$	$\Delta_{ОК2}$	$C_{ОК3}$	$\Delta_{ОК3}$
Бенз[а]пирен	≤0,001	0,075· $Сок_{хол}$	1-2	0,075· $C_{ОК1}$	0,01-0,02	0,075· $C_{ОК2}$	0,001-0,002	0,075· $C_{ОК3}$
Дибенз[а,h]антрацен	≤0,001	0,075· $Сок_{хол}$	1-2	0,075· $C_{ОК1}$	0,01-0,02	0,075· $C_{ОК2}$	0,001-0,002	0,075· $C_{ОК3}$
Бенз[g,h,i]перилен	≤0,001	0,075· $Сок_{хол}$	1-2	0,075· $C_{ОК1}$	0,01-0,02	0,075· $C_{ОК2}$	0,001-0,004	0,075· $C_{ОК3}$
Антрацен, флуорантен, пирен, хризен, перилен, тетрафен, бенз[b]флуорантен, бенз[k]флуорантен, бенз[e]пирен	≤0,001	0,075· $Сок_{хол}$	1-5	0,075· $C_{ОК1}$	0,01-0,05	0,075· $C_{ОК2}$	0,001-0,005	0,075· $C_{ОК3}$

А.3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы

А.3.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений:

- высокоэффективный жидкостной хроматограф (далее – хроматограф жидкостной), например, типа «Твинкл» с флуоресцетным детектором FP-210 японской фирмы «Джаско» [5] - модернизированный вариант прибора, оснащенного аналого-цифровым преобразователем (АЦП) [6] и программным обеспечением «НетХром» отечественной фирмы ООО НПФ «Мета Хром» [7], предназначенный для автоматизированного измерения и обработки хроматографического сигнала, хранения результатов измерений на базе персонального компьютера или другой аналогичный автоматизированный жидкостной хроматограф отечественного или зарубежного производства;

- автоматический самопишущий потенциометр КСП-4 со шкалой регистрации 0–10 мВ, пределом допустимой погрешности измерения ±0,5 % по ГОСТ 12997–84;

- микрошприцы типа «Hamilton» вместимостью 50, 100, 250 мм^3;

- весы специального класса точности по ГОСТ Р 53228–2008 с наибольшим пределом взвешивания 200 г и пределами допустимой погрешности, равными ±0,5 мг при взвешивании в интервале от 0,01 до 50 г включ., ±1,0 мг при взвешивании в интервале от 50 до 200 г включ.;

- гиря для юстировки весов массой 200 г типа Е 2 по ГОСТ OIML R 111-1–2009;

- барометр-анероид типа М-67 по ТУ 2504-1797-75;

- гигрометр психрометрический типа ВИТ-2 по ТУ 25-11.1645-84;

- термометр ртутный стеклянный лабораторный с диапазоном измерений от 0 ^{0}С до 150 ^{0}С и ценой деления 1 ^{0}С;

- колбы мерные исполнения 1 и 2 номинальной вместимостью 10, 25, 100, 250, 500, 1000 см^3 2-го класса точности по ГОСТ 1770–74;

- цилиндры мерные исполнения 1 номинальной вместимостью 10, 25,100, 500, 1000 см^3 1-го класса точности по ГОСТ 1770–74;

- пробирки мерные исполнения 2 номинальной вместимостью 5 см^3 с ценой деления 0,1 см^3 по ГОСТ 1770–74;

- пипетки градуированные типа 1 номинальной вместимостью 1, 2, 5 см^3 2-го класса точности по ГОСТ 29217–91.

П р и м е ч а н и е – Все перечисленные средства измерения должны быть поверены и иметь клеймо поверителя или свидетельство о поверке. Допускается использование других аналогичных средств измерений, обеспечивающих точность измерений, указанную в таблице 1.

А.3.2 При выполнении измерений применяют следующие вспомогательные устройства и оборудование:

- колонка хроматографическая (аналитическая) стальная 150х3 мм с Сепарон SYXRP-S (C_{18} super) – 5 мкм или Силосорб C_{18} – 5 мкм фирмы «Элсико»;

- колонка хроматографическая (предколонка) стальная 50х3 мм с Сепарон SYXRP-S (C_{18} super) – 5 мкм или Силосорб C_{18} – 5 мкм фирмы «Элсико»;

- комплект набора для фильтрации образцов проб с держателем на 13 мм фирмы «Диа-М»;

- колонка хроматографическая стеклянная диаметром 1,5-2,0 и длиной 25-30 см с краником, предназначенная для очистки экстрактов проб;

- аппарат ультразвуковой для экстракции (импортный);

- аппарат универсальный для встряхивания проб жидкостей типа АВУ–6–С по ТУ 64–1–24–51–78;

- установка лабораторная стеклянная для перегонки растворителей;

- баня водяная лабораторная типа БВЛ по ТУ 79–231–77;

- ротационный вакуумный испаритель типа ИР–1М по ГОСТ 28165–89;

- компрессор воздушный типа УК–40 по ТУ 61–1–29–85;

- электропечь муфельная лабораторная типа ПМ-10 вместимостью камеры 6,5 $дм^3$, диапазон автоматического регулирования температур от 100 ^{0}С до 1000 ^{0}С по ТУ 79-337-72;

- плитка электрическая с закрытой спиралью типа ЭПШ 1-0,8/220 по ГОСТ 14919–83;

- шкаф сушильный лабораторный типа SNOL по ТУ 16–681.032–84;

- шкаф сушильный типа ШС-3 по ТУ 16-531-299–88;

- бидистиллятор стеклянный по ТУ 25–11-1592–81;

- прибор для получения особо чистой воды типа «Водолей» по ТУ 2.115.000.000, сертификат № 020010166 Государственного реестра средств измерений (как средство измерения не используется);

- воронка Бюхнера по ГОСТ 9147–73;

- эксикатор диаметром от 15 до 30 см по ГОСТ 25336–82;

- колбы конические исполнения 2 номинальной вместимостью 50, 100, 250 $см^3$ по ГОСТ 25336–82;

- колбы круглодонные исполнения 1 номинальной вместимостью 100, 250, 500 $см^3$ по ГОСТ 25336–82;

- колбы грушевидные исполнение 1 вместимостью 50 и 100 $см^3$ по ГОСТ 25336–82;

- стаканы типа В исполнения 1 номинальной вместимостью 100 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336–82;

- стаканчики для взвешивания (СВ бюксы) по ГОСТ 25336–82;

- воронки стеклянные химические типа В диаметром 56, 75 мм по ГОСТ 25336–82;

- стаканы исполнения 1 и 2 номинальной вместимостью 50, 100, 250, 400, 800 по ГОСТ 25336–82;

- воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 номинальной вместимостью 25, 100, 500, 1000, 2000 $см^3$ по ГОСТ 25336–82;

- бутылки из бесцветного и темного стекла под крышку с винтовой резьбой типа БВ-100, БВ-500, БВ-1000 номинальной вместимостью 100, 500, 1000 $см^3$ по ГОСТ Р 51477–99;

- персональный компьютер в комплекте с монитором и принтером;

- штатив лабораторный с набором лапок и колец;

- ножницы, пинцет;

- холодильник бытовой.

Примечание – Допускается использование других вспомогательных устройств и оборудования, в том числе импортного, обеспечивающих точность измерений, указанную в таблице 1.

А.3.3 При выполнении измерений применяют следующие

реактивы и материалы:

- СОП компонентов ПАУ в запаянных стеклянных ампулах по 1-2 $см^3$. Массовая концентрация компонентов ПАУ в ацетонитриле или в н-гексане, $мкг/см^3$ и относительная погрешность аттестованного значения при Р=0,95 приведены в таблице 3.

Т а б л и ц а А.3 – Значения характеристик погрешности массовой концентрации приоритетных компонентов ПАУ в СОП

Номер СОП, п.п.	Наименование ПАУ	Массовая концентрация ПАУ, $мкг/см^3$	Относительная погрешность аттестованного значения при Р=0,95, %
0101-03	Антрацен	200	5
0102-03	Флуорантен	200	5
0103-03	Пирен	200	5
0104-03	Хризен	200	5
0105-03	Перилен	200	5
0106-03	Тетрафен	200	5
0107-03	Бенз[а]пирен	200	5
0108-03	Бенз[b]флуорантен	200	5
0109-03	Бенз[k]флуорантен	200	5
01010-03	Бенз[e]пирен	200	5
01011-03	Дибенз[a,h]антрацен	200	5
01012-03	Бенз[g,h,i]перилен	200	5

- ацетон марки ч. или ч.д.а. по ГОСТ 2603–79;

- н-гексан марки х.ч. по ТУ 2631-006-29483781–2009;

- ацетонитрил для ВЭЖХ марки Ф по ТУ 6-09-14-2167–84 или по СТП ТУ comp 30-074-06 или фирмы «Scharlau»;

- алюминий оксид для хроматографии по МРТУ 6-09-5296–98;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

- спирт этиловый ректифицированный по ГОСТ 5962–2013;

- натрий сернокислый безводный марки х.ч. по ГОСТ 4166–76;

- кислота серная марки х.ч. по ГОСТ 4204–77;

- калий двухромовокислый марки х.ч. по ГОСТ 4220–78;

- фильтры мембранные капроновые диаметром 13 мм и 50 мм фирмы «Диа-М»;

- стекловата типа УТВ по ТУ 16-50-30–85;

- бумага фильтровальная по ГОСТ 12026–76;

- шланги силиконовые диаметром 6 мм по ТУ 38-10-61-52–77;

- вата медицинская;

- моющее средство (бесфосфатное);

- индивидуальные соединения ПАУ импортные или отечественные марки х.ч.: антрацнен, флуорантен, пирен, тетрафен, хризен, бенз[b]флуорантен, бенз[k]флуорантен, бенз[e]пирен, бенз[a]пирен, перилен, бенз[g,h,i]перилен, дибенз[a,h]антрацен;

- государственный стандартный образец (ГСО 7515–98) состава раствора бенз[a]пирена в гексане или в ацетонитриле, массовая концентрация 100 мкг/см^3 с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5,0 %;

- ГСО ПАУ (раствор в ацетонитриле) для градуировки жидкостного хроматографа.

Примечание – Допускается использование других реактивов и материалов, в том числе импортных, обеспечивающих точность измерений, указанную в таблице А.1.

А.4 Процедура приготовления

А.4.1 Приготовление исходных растворов аттестованных смесей компонентов ПАУ из индивидуальных веществ

А.4.1.1 Растворы АС$_{исх}$ готовят растворением соответствующих навесок индивидуальных компонентов ПАУ в ацетонитриле или в гексане. На аналитических весах в отдельных бюксах взвешивают по 10-20 мг бенз[a]пирена, дибенз[a,h]антрацена бенз[g,h,i]перилена и по 10-50 мг каждого из остальных компонентов ПАУ. С помощью растворителя навеску вещества количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 (для каждого вещества берут свою

мерную колбу). При перемешивании полностью растворяют вещество, находящееся в колбе, При этом объем растворителя не должен превышать примерно половины вместимости колбы. Затем объем раствора доводят растворителем до метки на колбе.

Полученным растворам аттестованных смесей приписывают соответствующие концентрации: от 100 до 200 мкг/см^3 для бенз[а]пирена, дибенз[а,h]антрацена бенз[g,h,i]перилена, и от 100 до 500 мкг/см^3 для каждого из остальных компонентов ПАУ (см.таблицу А.1).

В качестве раствора $АС_{исх}$ используют также выпускаемые готовые растворы ГСО, СОП с паспортными значениями массовой концентрации индивидуального компонента ПАУ

А.4.2 Приготовление растворов аттестованных смесей $АС_1$

А.4.2.1 Приготовление растворов $АС_1$ проводят путем разбавления аликвот раствора $АС_{исх}$ ацетонитрилом по следующей процедуре: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят через воронку 20-30 см^3 чистого ацетонитрила и добавляют туда 1 см^3 отобранного пипеткой вместимостью на 1 см^3 раствора смеси $АС_{исх}$. Для каждого вещества берут свою колбу и пипетку. Пипетку многократно промывают ацетонитрилом, который сливают в ту же мерную колбу. Смесь тщательно перемешивают и доводят объем до метки на колбе ацетонитрилом.

А.4.2.2 Полученным растворам смесей $АС_1$ приписывают соответствующие концентрации (см. таблицу А.1).

А.4.3 Приготовление растворов аттестованных смесей $АС_2$ и $АС_3$

А.4.3.1 Приготовление растворов смесей $АС_2$ и $АС_3$ проводят

путем разбавления аликвот раствора $АС_1$ ацетонитрилом по той же процедуре, которая изложена в А.4.2.

А.4.3.2 Для приготовления растворов смесей $АС_2$ отбирают пипеткой вместимостью на 1 $см^3$ соответствующие аликвоты и переносят их количественно в мерные колбы вместимостью на 100 $см^3$ (получают растворы $АС_2$) и на 500 $см^3$ (получают растворы $АС_3$). Для приготовления растворов смесей $АС_2$ и $АС_3$ могут быть использованы также мерные колбы вместимостью на 50, и 250 $см^3$ соответственно при условии уменьшения аликвоты раствора $АС_1$ в 2 раза.

А.4.3.3 Полученным растворам смесей $АС_2$ и $АС_3$ приписывают соответствующие массовые концентрации (см.таблицу А.1). Срок хранения растворов АС составляет не более 6 месяцев.

А.4.4 Приготовление образцов для контроля характеристик погрешности измерений

А.4.4.1 Для приготовления образца $ОК_1$ в делительную воронку с пробкой вместимостью 1000 $см^3$ помещают 500 $см^3$ дистиллированной воды и от 40 до 50 $см^3$ перегнанного гексана. Пипеткой вместимостью на 1 $см^3$ отбирают 1 $см^3$ раствора $АС_1$ определяемых компонентов ПАУ и количественно переносят их в воронку с водой, в которой содержится гексан, используя при этом растворитель – тот же гексан или ацетонитрил для смыва остатков раствора в пипетке. Затем в делительную воронку добавляют еще 500 $см^3$ дистиллированной воды и содержимое делительной воронки тщательно перемешивают вручную или на качалке в течение 30 мин. Далее гексановый экстракт сливают в круглодонную колбу для последующего концентрирования. Операцию экстракции повторяют 2-3 раза, полученные экстракты объединяют и упаривают на вакуумном ротационном испарителе при

температуре водяной бани порядка от 40 ^{0}С до 45 ^{0}С до объема порядка от 2 до 3 см^3. Затем экстракт количественно переносят в пробирку со шлифом и вновь упаривают до полного удаления гексана. К сухому остатку в пробирке добавляют от 5 до 6 см^3 ацетонитрила и упаривают полученный ацетонитрильный экстракт до объема около 1,0 см^3.

А.4.4.2 Аналогичным образом готовят образцы для контроля $ОК_2$ и $ОК_3$ с тем отличием, что для приготовления $ОК_2$ и $ОК_3$ отбирают пипеткой вместимостью на 1 см^3 по 1 см^3 растворов $АС_2$ и $АС_3$ соответственно.

А.4.4.3 Образец для контроля $ОК_{хол}$ готовят по той же процедуре с использованием одних и тех же реактивов и дистиллированной воды с тем отличием, что в воду не вносят никакого раствора АС.

А.4.4.4 Полученным образцам ОК приписывают соответствующие массовые концентрации компонентов ПАУ (см.таблицу А.2) и погрешности аттестации.

Сухие образцы для контроля хранят в закрытых конических колбах в холодильнике. Срок хранения – не более 6 месяцев.

А.5 Алгоритм расчета характеристики погрешности установления концентраций компонентов ПАУ в растворах аттестованных смесей и в образцах для контроля

А.5.1 Оценивание характеристики погрешности (при P=0,95) приготовления исходных растворов аттестованных смесей ($АС_{исх}$) проводят по формуле

$$\Delta_{ACucx} = C_{ACucx} \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{Vk}}{V_k}\right)^2}, \qquad (А.1)$$

где Δ_{ACucx} – погрешность приготовления раствора $AC_{исх}$, мкг/см^3;

C_{ACucx} – приписываемые концентрации растворов $AC_{исх}$,

приготовленные из индивидуальных компонентов (отдельно для каждого компонента ПАУ), мкг/см^3;

m – масса навески индивидуального компонента (отдельно для каждого компонента ПАУ), мг;

Δ_m – погрешность взвешивания, мг;

μ – массовая доля компонента в реактиве, %;

Δ_μ – погрешность установления массовой доли компонента, %

V_k – вместимость мерной колбы, в которой готовился раствор, см^3;

Δ_{Vk} – отклонение вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

А.5.2 Расчет предельного возможного значения погрешности массовых концентраций компонентов ПАУ в растворах АС проводят по формуле

$$\Delta_{AC} = C_{AC} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{V_n}}{V_n}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{ACисх}}{C_{ACисх}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_k}}{V_k}\right)^2}, \qquad (А.2)$$

где Δ_{AC} – погрешность раствора АС, мкг/см^3;

Δ_{Vn} – предельно допустимое отклонение объема пипетки от номинального значения, см^3;

V_n - номинальный объем раствора, отобранный пипеткой, см^3;

C_{AC} – массовые концентрации компонентов ПАУ растворов *АС*, мкг/см^3.

А.5.3 Расчет предельного возможного значения погрешности массовых концентраций компонентов ПАУ в образцах для контроля проводят по формуле:

$$\Delta_{ОК} = C_{ОК} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{V_n}}{V_n}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{AC}}{C_{AC}}\right)^2}, \qquad (А.3)$$

где $\Delta_{ОК}$ – погрешность приготовления образца для контроля, мкг/дм^3;

$C_{ОК}$ – массовые концентрации компонентов ПАУ в образцах для контроля, мкг/дм^3.

А.5.4 Числовые значения величин погрешности приготовления растворов АС и ОК приведены в таблицах А.1 и А.2.

А.6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

При выполнении процедур по приготовлению растворов АС должны соблюдаться правила техники безопасности, изложенными в [3, 4] и касающиеся правил и мер предосторожности при работе с токсичными и канцерогенными углеводородами, летучими органическими растворителями.

Оператор должен соблюдать правила техники безопасности при работе с электрическими установками, рассчитанными на напряжение 220/380 В. Он должен пройти инструктаж по технике безопасности при работе в химической лаборатории.

Мероприятия по обеспечению охраны окружающей среды от загрязнения сводятся к ликвидации и утилизации всех жидких и твердых отходов, образующихся при приготовлении растворов АС и ОК. Жидкие отходы – отработанные растворители собираются раздельно в стеклянные бутыли с пробками, по мере накопления они подвергаются очистке и повторно используются в работе.

Жидкие отходы временно хранятся либо в вытяжном шкафу, либо в металлическом сейфе, расположенном на территории предприятия.

Водные отработанные смеси не содержат загрязняющие вещества с превышением установленных норм ПДК, поэтому они сливаются канализацию с разбавлением водой.

Твердые нетоксичные отходы – отработанные реактивы и

материалы утилизируются как твердые бытовые отходы, которые вывозятся на полигон для захоронения или на мусороперерабатывающие предприятия.

А.7 Требования к квалификации оператора

К выполнению процедур по приготовлению растворов АС и ОК могут быть допущены инженер или техник, имеющие химическое образование, навыки работы в химической лаборатории и опыт работ в области аналитической химии.

А.8 Требования к маркировке и хранению

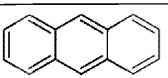
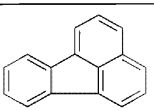
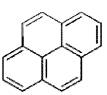
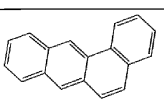
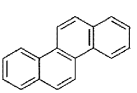
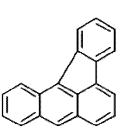
А.8.1 Маркировку колб с аттестованными смесями и образцами для контроля проводят с указанием названия и номера смеси и концентрации в ней компонентов ПАУ, а также даты приготовления растворов.

А.8.2 Аттестованные смеси и образцы для контроля хранят в соответствии с требованиями, изложенными в разделе 9.4.

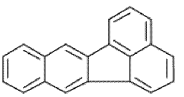
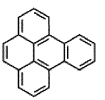
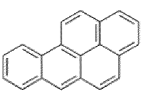
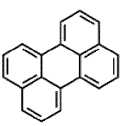
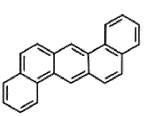
Приложение Б
(справочное)

Физико-химические свойства

Т а б л и ц а Б.1 – Физико-химические свойства определяемых компонентов ПАУ [8]

Наименование ПАУ (по номенклатуре JUPAC) и молекулярная формула	Структурная формула	Молекулярная масса	Канцерогенная активность (условная)	Характеристические длины волн, нм	
				Возбужд.	Эмиссия
1	2	3	4	5	6
Антрацен (Anthracene) $C_{14}H_{10}$		178	-	252* 360 381	405* 385 430
Флуорантен (Fluoranthene) $C_{16}H_{10}$		202	-	284 358	460
Пирен (Pyrene) $C_{16}H_{10}$		202	-	336 246 276	398 379
Тетрафен (Benzo[a]anthracene) $C_{18}H_{12}$		228	+	286 340	390 412
Хризен (Chrysene) $C_{18}H_{12}$		228	+ -	268 318	384 364 405
3,4-бензофлуорантен (Benzo[b]fluoranthene) $C_{20}H_{12}$		252	+ +	298 352	443

Продолжение таблицы Б.1

1	2	3	4	5	6
11,12-бензофлуорантен (Benzo[k]fluoranthene) $C_{20}H_{12}$		252	-	308 254 381 399	415 438
1,2-бензпирен (Benzo[e]pyrene) $C_{20}H_{12}$		252	-	320* 290	400* 381
3,4-бензпирен (Benzo[a]pyrene) $C_{20}H_{12}$		252	+ + +	378 268 296	406 432 460
Перилен (Perylene) $C_{20}H_{12}$		252	-	432 409	468 442
1,12-бензперилен (Benzo[g,h,i]perylene) $C_{22}H_{12}$		276	+ -	385 299 368	412 422 434
1,2,5,6-дибензантрацен (Dibenzo[a,h]anthracene) $C_{22}H_{14}$		278	+ + +	296 350	400 424 448

* Рекомендуемые для использования при измерениях определяемых компонентов ПАУ значения характеристических длин волн возбуждения и эмиссии выделены подчеркиванием.

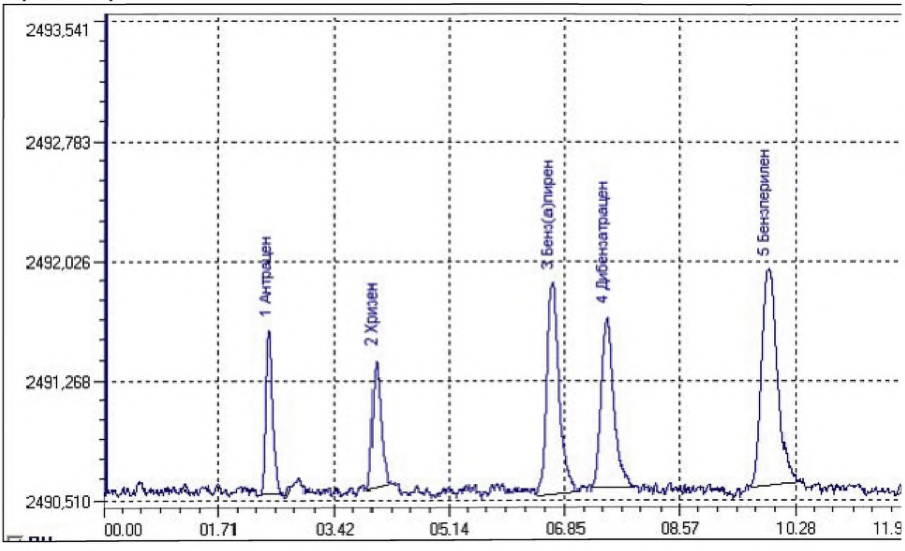
Приложение В
(справочное)

Пример хроматограммы искусственной смеси компонентов ПАУ

NetChrom, v.2.1 **25.11.2016** **Время: 16:26:40**

Имя файла хроматограммы	1611251542.chr
Метод	Измерение БП и др. ПАУ.met
Время записи	25.11.2016 15:42:12
Тип хроматографа	АЦП Мета-Хром
Модуль детекторов	ПУ
Номер хроматографа	1
Имя хроматографа	ВЭЖХ ТВИНКЛ фирмы «ДЖАСКО»
Рабочие детекторы	ПУ
Оператор	Громкова М.С.

Хроматограмма



Р и с у н о к В.1 – Пример хроматограммы искусственной смеси компонентов ПАУ.

Приложение Г
(обязательное)

Форма журнала регистрации результатов отбора проб и измерений массовой концентрации определяемых компонентов ПАУ в атмосферных осадках и поверхностных водах

Т а б л и ц а Г.1 - Форма журнала регистрации результатов отбора проб и измерений массовых концентраций определяемых компонентов ПАУ в пробах атмосферных осадков

Пункт отбора проб _____
Наименование

Оператор, выполняющий отбор проб _____
инициалы, фамилия

Вид пробы	Дата отбора пробы	Объем пробы, $дм^3$	Массовая концентрация компонентов ПАУ в атмосферных осадках, $мг/дм^3$			
			бенз[а]пирен (3,4-БП)	дибенз[а,h]антрацен (1,2,5,6-ДБА)	бенз[g,h,i]перилен (1,12-БПЛ)	Другие компоненты ПАУ

Оператор, выполняющий измерения _____ подпись _____ инициалы, фамилия

_____ дата

Т а б л и ц а Г.2 - Форма журнала регистрации результатов отбора проб и измерений массовых концентраций определяемых компонентов ПАУ в пробах поверхностных вод

Пункт отбора проб _____
Наименование

Оператор, выполняющий отбор проб _____
инициалы, фамилия

Наименование водоема	Дата отбора пробы	Объем пробы, $дм^3$	Массовая концентрация компонентов ПАУ в поверхностных водах, $мг/дм^3$			
			бенз[а]пирен (3,4-БП)	дибенз[а,h]антрацен (1,2,5,6-ДБА)	бенз[g,h,i]перилен (1,12-БПЛ)	Другие компоненты ПАУ

Оператор, выполняющий измерения _____ подпись _____ инициалы, фамилия

_____ дата

Библиография

[1] Положение о государственном мониторинге состояния и загрязнения окружающей среды (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 06.06.2013 № 477, с изменением на 10 июля 2014 года, введенным в действие постановлением Правительства Российской Федерации от 10.07.2014 № 639)

[2] Унифицированные методы мониторинга фонового загрязнения природной среды. – М.: Гидрометеоиздат, 1986, с.180

[3] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. - Л.: Гидрометеоиздат, 1983 (с изменениями, утвержденными приказом Росгидромета от 30.12.2003 № 275)

[4] Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок, утвержденные приказом Минтруда России от 24.07.2013, № 328н

[5] JASCO model FP-210. INSTRUCION MANUAL

Japan Spectroscopic CO. LTD 2967-5, 1984 г. (перевод инструкции на русский язык)

[6] АНАЛОГО-ЦИФРОВОЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ (АЦП). Паспорт, ООО НПФ «Мета-хром», Йошкар-Ола, 2012

[7] Программа установки «NetChromWin», версия 2.1. Описание на диске. ООО НПФ «Мета-хром», Йошкар-Ола, 2012

[8] Ф.Я.Ровинский, Т.А.Теплицкая, Т.А.Алексеева. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов Л.: Гидрометеоиздат - 1988, с.224.

Ключевые слова: массовая концентрация, определяемых компонентов ПАУ, особо охраняемая природная территория, проба атмосферных осадков, проба поверхностных вод, методика измерений, метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, внутренний контроль точности измерений, показатель повторяемости определений компонента, показатель воспроизводимости, показатель точности

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

gost.e-ecolog.ru