МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу
окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.44.589–
2016

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ПРИОРИТЕТНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

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, главный специалист (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 № 27

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «НПО «Тайфун», Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.12.589/01.00305–2011/2016 от 09.02.2016, регистрационный код по Федеральному реестру ФР.1.31.2017.26211

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» Росгидромета от 28.12.2016 за номером РД 52.44.589–2016

7 ВЗАМЕН РД 52.44.589-97 «Методические указания. Определение массовой концентрации приоритетных полициклических ароматических углеводородов в атмосферном воздухе. 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 5
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, оборудованию, реактивам и материалам 7
5 Метод измерений 12
6 Требования безопасности и охраны окружающей среды 14
7 Требования к квалификации операторов 15
8 Требования к условиям выполнения измерений 16
9 Подготовка к проведению измерений 16
9.1 Отбор проб и требования к отбору и хранению проб 16
9.2 Очистка растворителей и материалов 18
9.3 Очистка лабораторной посуды 19
9.4 Хранение материалов, реактивов и растворов 19
9.5 Подготовка колонки для очистки экстрактов проб 19
9.6 Приготовление элюента (подвижной фазы для ВЭЖХ) 20
9.7 Подготовка проб воздуха к анализу 21
9.8 Приготовление растворов аттестованных смесей и образцов для контроля характеристик погрешности измерений 22
9.9 Подготовка ВЭЖХ к работе 23
10 Выполнение измерений 24
11 Вычисление результатов измерений 25
12 Оформление результатов измерений 27
13 Контроль точности результатов измерений 27
14 Нормы времени на выполнение измерений 32
Приложение А (обязательное) Методика приготовления растворов аттестованных смесей и образцов

для контроля, применяемых при измерении массовой концентрации приоритетных компонентов ПАУ в пробах атмосферного воздуха методом высокоэффективной жидкостной хроматографии ……33

Приложение Б (справочное) Физико-химические свойства определяемых компонентов приоритетных ПАУ …..48

Приложение В (справочное) Пример хроматограммы искусственной смеси приоритетных компонентов ПАУ ……50

Приложение Г (обязательное) Форма журнала регистрации результатов измерений массовой концентрации приоритетных компонентов ПАУ в атмосферном воздухе ……51

Библиография ……52

Введение

Высококипящие незамещенные компоненты полициклических ароматических углеводородов антропогенного происхождения (далее – ПАУ), к числу которых относятся самые широко распространенные и экологически значимые «индикаторные» соединения этой группы веществ – токсичные и канцерогенные бенз[а]пирен, дибенз[a,h]антрацен и наиболее устойчивый бенз[g,h,i]перилен, а также еще ряд других наименований приоритетных компонентов ПАУ различного класса опасности, присутствуют в воздухе преимущественно в составе атмосферных мелкодисперсных аэрозолей размером 0,1-0,2 мкм.

Приоритетные компоненты ПАУ входят в перечень загрязняющих веществ, подлежащих мониторингу в приземном слое атмосферного воздуха на региональном и фоновом уровнях. Фоновым считается уровень, характерный для особо охраняемых природных территорий (ООПТ) Российской Федерации, к которым, в частности, относятся природные биосферные заповедники.

В рамках выполнения положения [1], утвержденного постановлением Правительства РФ от 06.06.2013 № 477 «Об осуществлении государственного мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды», на территории Российской Федерации продолжает работать ранее созданная Росгидрометом система сети станций комплексного фонового мониторинга (КФМ), расположенных в биосферных заповедниках.

В типовую программу наблюдений, осуществляемую на станциях КФМ, входит отбор проб и измерение в них массовых концентраций ряда приоритетных компонентов ПАУ в атмосферном воздухе.

Уровни фоновых концентраций приоритетных компонентов ПАУ в атмосферном воздухе чрезвычайно низок. Они существенно ниже

установленных санитарно-гигиенических нормативов предельно допустимых концентраций (ПДК).

Так, например, для бенз[а]пирена среднесуточное значение ПДК в атмосферном воздухе составляет $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ мг/м^3. Для остальных приоритетных компонентов ПАУ гигиенические нормативы ПДК в атмосферном воздухе населенных мест не установлены ГН 2.1.6.1338.

В связи с этим в 1997 году была разработана, аттестована и введена в действие в 1998 году методика измерения приоритетных компонентов ПАУ, изложенная в РД 52.44.589-97 «Методические указания. Определение массовой концентрации приоритетных полициклических ароматических углеводородов в атмосферном воздухе. Методика выполнения измерений методом обращенной жидкостной хроматографии».

Необходимость пересмотра РД 52.44.589–97 связана с появлением измерительных приборов нового поколения и новых требований к качеству измерений.

В качестве средства измерения массовой концентрации приоритетных компонентов ПАУ в пробах атмосферного воздуха в настоящей методике измерений использован усовершенствованный вариант зарубежного высокоэффективного жидкостного хроматографа японской фирмы «Джаско», оснащенного современным аналого-цифровым преобразователем (АЦП) и программным обеспечением «НетХром» отечественной фирмы ООО «НПФ «Мета Хром», предназначенного для измерения хроматографического сигнала и автоматизации обработки, хранения результатов измерений с помощью персонального компьютера.

При пересмотре РД 52.44.589–97 учтены требования нормативно-правовых документов в области обеспечения единства измерений.

Методика измерений предполагает применение и других автоматизированных высокоэффективных жидкостных хроматографов с

флуоресцентным детектором.

Настоящий руководящий документ (далее – РД) представляют собой методику измерений массовой концентрации бенз[а]пирена, дибенз[a,h]антрацена и бенз[g,h,i]перилена в пробах атмосферного воздуха методом высокоэффективной обращенной жидкостной хроматографии с нормируемой погрешностью. Измерения массовых концентраций других приоритетных компонентов ПАУ также могут быть выполнены одновременно по этой же методике измерений при условии наличия соответствующих стандартных растворов и установлении конкретных значений погрешностей измерений по каждому определяемому веществу. Однако, характеристики погрешности не должны превышать значений, приведенных в таблице 1 настоящего РД.

Получение достоверных данных о массовых концентрациях обеспечивается точным выполнением требований настоящего РД, регламентирующего отбор проб атмосферного воздуха и измерение в них приоритетных компонентов ПАУ.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ПРИОРИТЕТНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

Методика измерений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Дата введения – 2017–09–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ (РД) устанавливает методику измерений массовой концентрации ряда приоритетных антропогенных четырех-пятикольчатых компонентов ПАУ в атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием в пробах, отобранных на фильтр из фильтроткани ФПП–15–1,5. В условиях проведения пробоотбора фильтром практически полностью поглощаются приоритетные компоненты ПАУ, находящиеся в приземном слое атмосферного воздуха исключительно в виде аэрозолей – твердых взвешенных частиц размером 0,05-0,1 и более мкм [2]. Поэтому настоящий РД предназначен для измерения массовых концентраций прежде всего аэрозолей наиболее значимых веществ - бенз[a]пирена, дибенз[a,h]антрацена, бенз[g,h,i]перилена и некоторых других соединений из приоритетного списка компонентов ПАУ, приведенного в таблице 1.

1.2 Диапазоны измеряемых массовых концентраций и погрешности измерений при отборе среднесуточной пробы воздуха на станциях комплексного фонового мониторинга (КФМ) объемом 500 $м^3$ ограничены значениями, представленными в таблице 1.

1.3 Настоящий РД распространяется на особо охраняемые природные территории (ООПТ), на которых расположены станции КФМ сети Росгидромета, а также распространяется на другие территории Российской Федерации, где концентрации аэрозолей приоритетных компонентов ПАУ в атмосферном воздухе изменяются во времени в диапазонах, представленных в таблице 1.

1.4 Настоящий РД предназначен для применения на государственной наблюдательной сети станций КФМ по РД 52.04.186 (часть III, разделы 1, 2.1, 2.2, 3.1), работающей в рамках положения [1].

Примечание – В настоящем РД применены термины и определения по ГОСТ Р 52361–2005.

2 Нормативные ссылки

В настоящем РД использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

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 Р 52361–2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ Р ИСО 12884–2007 Воздух атмосферный. Определение общего содержания полициклических ароматических углеводородов (в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц). Отбор проб на фильтр и сорбент с последующим анализом методом хромато-масс-спектрометрии

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

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

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

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

ГОСТ 17.2.4.02–81 Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ

ГН 2.1.6.1338–03 Гигиенические нормативы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест (утверждены Главным государственным санитарным врачом РФ 21.05.2003, введены в действие постановлением Минздрава РФ от 30.05.2003 № 114, зарегистрировано в Минюсте РФ 11 июня 2003 N 4679)

МИ 1317–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа.

Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

РД 52.04.186–89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы

ПМГ 96–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления

ПНД Ф 12.13.1–03 Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения)

РМГ 60–2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

РМГ 61–2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 76–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

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»;

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

3 Если ссылочный нормативный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменен без замены, то положение, в котором дана

ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

Относительная суммарная погрешность измерений массовой концентрации определяемых приоритетных компонентов ПАУ в атмосферном воздухе, согласно ГОСТ 17.2.4.02 для диапазона от 0,8 до 10 ПДК не должна превышать ±25 %, для диапазона ниже 0,8 ПДК погрешность не нормирована.

Погрешность измерений массовой концентрации бенз[а]пирена, дибенз[a,h]антрацена, бенз[g,h,i]перилена и других приоритетных компонентов ПАУ, пределы повторяемости и воспроизводимости во всем диапазоне определяемых значений соответствует приписанным характеристикам, приведенным в таблицах 1 и 2.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений массовой концентрации приоритетных компонентов ПАУ в атмосферном воздухе, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – повторяемости, воспроизводимости, точности

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости) σ_r, мг/м^3	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости) σ_R, мг/м^3	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике измерений, находится с принятой вероятностью P=0,95) $\pm\Delta$, мг/м^3
Бенз[a]пирен	От $0{,}001\cdot10^{-6}$ до $0{,}5\cdot10^{-6}$ вкл. Св. $0{,}5\cdot10^{-6}$ до $5{,}0\cdot10^{-6}$ вкл.	0,10 ·C** 0,07· C	0,20 ·C 0,15 ·C	0,40 ·C 0,30 ·C
Бенз[g,h,i]перилен	От $0{,}01\cdot10^{-6}$ до $1{,}0\cdot10^{-6}$ вкл. Св. $1{,}0\cdot10^{-6}$ до $10{,}0\cdot10^{-6}$ вкл.	0,10 ·C 0,07 ·C	0,20 ·C 0,15 ·C	0,40 ·C 0,30 ·C
Дибенз[a,h]антрацен	От $0{,}01\cdot10^{-6}$ до $1{,}0\cdot10^{-6}$ вкл. Св. $1{,}0\cdot10^{-6}$ до $10{,}0\cdot10^{-6}$ вкл.	0,10 ·C 0,07 ·C	0,20 ·C 0,15 ·C	0,40 ·C 0,30 ·C
Антрацен, флуорантен, пирен, хризен, перилен, тетрафен, бенз[b]флуорантен, бенз[k]флуорантен, бенз[e]пирен	От $0{,}01\cdot10^{-6}$ до $1{,}0\cdot10^{-6}$ вкл. Св. $1{,}0\cdot10^{-6}$ до $50{,}0\cdot10^{-6}$ вкл.	0,10 ·C 0,07 ·C	0,20 ·C 0,15 ·C	0,40 ·C 0,30 ·C

* Показатель воспроизводимости установлен на основе исследований в пяти лабораториях.

** С измеренное значение определяемого компонента ПАУ.

Таблица 2 – Диапазон измерений массовой концентрации приоритетных компонентов ПАУ в атмосферном воздухе, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – пределов повторяемости, воспроизводимости

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/м^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений, r, мг/м^3	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений, R, мг/м^3
Бенз[а]пирен	От $0{,}001 \cdot 10^{-6}$ до $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ вкл. Св. $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ до $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	$0{,}28 \cdot C$ $0{,}20 \cdot C$	$0{,}56 \cdot C$ $0{,}42 \cdot C$
Бенз[g,h,i]перилен	От $0{,}01 \cdot 10^{-6}$ до $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ вкл. Св. $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ до $10{,}0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	$0{,}28 \cdot C$ $0{,}20 \cdot C$	$0{,}56 \cdot C$ $0{,}42 \cdot C$
Дибенз[а,h]антрацен	От $0{,}01 \cdot 10^{-6}$ до $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ вкл. Св. $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ до $10{,}0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	$0{,}28 \cdot C$ $0{,}20 \cdot C$	$0{,}56 \cdot C$ $0{,}42 \cdot C$
Антрацен, флуорантен, пирен, хризен, перилен, тетрафен, бенз[b]флуорантен, бенз[k]флуорантен, бенз[е]пирен	От $0{,}01 \cdot 10^{-6}$ до $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ вкл. Св. $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ до $50{,}0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	$0{,}28 \cdot C$ $0{,}20 \cdot C$	$0{,}56 \cdot C$ $0{,}42 \cdot C$

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

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений:

- высокоэффективный жидкостной хроматограф (ВЭЖХ), 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 ВЭЖХ 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 25, 100 и 250 мм^3 с пределом допустимой погрешности ±1,0 %;

- весы специального класса точности по ГОСТ Р 53228–2008 с наибольшим пределом взвешивания 210 г и пределами допустимой погрешности, равными:

а) ±0,5 мг при взвешивании в интервале от 0,01 до 50 г включ.;

б) ±1,0 мг при взвешивании в интервале от 50 до 200 г включ.;

в) ±1,5 мг при взвешивании в интервале от 200 до 210 г включ.;

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

- газовый счетчик ВК–G 25, расход $Q_{ном}$ = 25 м^3/ч, $Q_{макс}$ = 40 м^3/ч, российский сертификат № 30261 Государственного реестра средств измерений под № 36707-08 с пределами погрешности измерения:

а) в диапазоне расходов от $Q_{мин}$ до 0,1 $Q_{ном}$ включ. – ±3 %;

б) в диапазоне расходов от 0,1 $Q_{ном}$ до $Q_{макс}$ включ. – ±1,5 %;

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

- гигрометр психрометрический типа ВИТ-2 по ТУ 25-11.1645–84, российский сертификат Государственного реестра средств измерений под № 9364-08 с пределами погрешности измерения относительной влажности и температуры воздуха в помещении:

а) в диапазоне относительной влажности от 20 % до 90 % включ. и температуре по «сухому» термометру от 5 ^{0}С до 40 ^{0}С включ. – ±6 %;

б) в диапазоне температуры от 15 ^{0}С до 40 ^{0}С включ. – ±2 ^{0}С;

- колбы мерные исполнения 1 и 2, 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 250, 500, 1000 см^3 по ГОСТ 1770–74;

- цилиндры мерные исполнения 2, 2-го класса точности

вместимостью 10, 25, 100, 500 см^3 по ГОСТ 1770–74;

- пробирки мерные исполнения 2, 2-го класса точности вместимостью 10, 25 см^3 по ГОСТ 1770–74;

- пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3 по ГОСТ 29227–91.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие вспомогательные устройства и оборудование:

- электроаспиратор – пробоотборная фильтрующая установка производительностью по расходу воздуха до 40 м^3/ч по ТУ 25-11-1660-85, аналог описан в ГОСТ Р ИСО 12884–2007 (раздел 7);

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

- установка лабораторная стеклянная для перегонки растворителя;

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

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

- печь 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;

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

- 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;

- воронка Бюхнера по ГОСТ 9147–73;

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

- колбы конические исполнение 1 вместимостью 100 и 250 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 (бюксы) вместимостью 10, 25 см^3 по ГОСТ 25336–82;

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

- воронки типа ВД исполнения 3 вместимостью 1000 и 2000 см^3 по ГОСТ 25336–82;

- флаконы стеклянные вместимостью 2, 5, 10, 20 и 50 см^3 с завинчивающими крышками, снабженными прокладками с

тефлоновым покрытием;

- персональный компьютер в комплекте с монитором и принтером;

- холодильник бытовой;

- пинцет пластмассовый или металлический;

- ножницы.

4.3 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

- государственный стандартный образец состава раствора бенз[а]пирена в ацетонитриле, массовая концентрация (100±2) мкг/см^3 ГСО N 7515–98;

- стандартный образец предприятия состава раствора бенз[g,h,i]перилена в ацетонитриле, массовая концентрация (100±2) мкг/см^3 СОП 0117-03;

- стандартный образец предприятия состава раствора дибенз[a,h]антрацена в ацетонитриле, массовая концентрация (100±10) мкг/см^3 СОП 0108-03 ER-РАН 11 по ТУ 26-033-56278322-2008;

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

- ацетонитрил для ВЭЖХ марки ОП-3 или Ф-198 нм по ТУ 6-09-14-2167–84 или по СТП ТУ comp 30-074-06 или фирмы «Scharlau»;

- н-гексан марки ч. по ТУ 2631-00-5807999–98 или марки ч.д.а. по ТУ 2631-003-05807999–98;

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

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

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

- спирт этиловый ректификат по ГОСТ Р 51652–2000;

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

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

- натрий углекислый кислый марки х.ч. по ГОСТ 4201–79;

- калий двухромовокислый по ГОСТ 4220–75;

- фильтроткань ФПП-15-1,5 по ТУ 2568-411-05795731-2008;

- фильтры мембранные капроновые диаметром 13 мм и 50 мм фирмы «Диа-М» или анологичные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм по ТУ 6-55-221-1-29-89;

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

- асбест листовой по ТУ 6–09–4010–75;

- бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026–76;

- универсальная индикаторная бумага, производитель «Лахема»;

- шланги силиконовые диаметром 6 мм по ТУ 38106152–77;

- трубки из нержавеющей стали и полиэтилена длиной от 2 до 5 м, внутренним диаметром от 2 до 4 мм по ТУ 6–05–041–760–85;

- вата медицинская;

- синтетическое моющее средство (бесфосфатное);

- калька бумажная рулонная;

- пакеты бумажные.

Примечание – Допускается использование других средств измерений, вспомогательного оборудования, реактивов и материалов, в том числе импортных с характеристиками и квалификацией не хуже, чем у приведенных в разделе 4 и обеспечивающих точность измерений, указанную в таблицах 1 и 2.

5 Метод измерений

5.1 Метод измерений приоритетных компонентов ПАУ основан на улавливании из воздуха аэрозольной мелкодисперсной фазы

фильтром из ткани типа ФПП-15-1,5 при принудительной прокачки через него проб воздуха, извлечении компонентов ПАУ из экспонированного фильтра н-гексаном многократной экстракцией при комнатной температуре с последующей очисткой экстракта на хроматографической колонке с оксидом алюминия и переводом его в ацетонитрильный экстракт. В большинстве случаев для проб атмосферного воздуха, отобранных в фоновых районах, очистка экстрактов не требуется.

5.2 Выполнение измерений массовых концентраций приоритетных компонентов ПАУ проводят на высокоэффективном жидкостном хроматографе с флуоресцентным детектором и колонкой с сорбентом для работы в обращенном варианте разделения анализируемой смеси. Минимальный объем среднесуточной пробы воздуха для достижения нижнего предела измерений массовых концентраций «индикаторных» компонентов ПАУ - бенз[а]пирена, дибенз[a,h]антрацена, бенз[g,h,i]перилена составляет 250 м^3.

5.3 Минимально детектируемые количества приоритетных компонентов ПАУ в хроматографируемом объеме пробы экстракта (20 мм^3) составляют, мг:

Антрацен (А)..... 0,5 $\cdot 10^{-6}$;

Флуорантен (ФЛ)..... 0,7 $\cdot 10^{-6}$;

Пирен (П)..... 0,8 $\cdot 10^{-6}$;

Хризен (ХР) ..... 0,5 $\cdot 10^{-6}$;

Перилен (ПЛ) ..... 1,0 $\cdot 10^{-6}$;

Тетрафен (Т) ..... 0,5 $\cdot 10^{-6}$;

Бенз[b]флуорантен (3,4-БФЛ) ..... 0,5 $\cdot 10^{-6}$;

Бенз[k]флуорантен (1,12-БФЛ) ..... 0,5 $\cdot 10^{-6}$;

Бенз[e]пирен (1,2-БП) ..... 0,5 $\cdot 10^{-6}$;

Бенз[a]пирен (3,4-БП) ..... 0,5 $\cdot 10^{-6}$;

Дибенз[a,h]антрацен (1,2,5,6-ДБА) ..... 0,5 $\cdot 10^{-6}$;

Бенз[g,h,i]перилен (1,12-БПЛ) …… 0,8 $\cdot 10^{-6}$.

5.4 Линейность показаний сохраняется в диапазоне массовых концентраций от $2 \cdot 10^{-6}$ до $200 \cdot 10^{-6}$ мг/см^3 для бенз[a]пирена, дибенз[a,h]антрацена и бенз[g,h,i]перилена и от $3 \cdot 10^{-6}$ до $300 \cdot 10^{-6}$ мг/см^3 для остальных приоритетных компонентов ПАУ в экстрактах проб. При содержании компонентов ПАУ в экстрактах проб выше, чем указанные верхние значения линейного диапазона, экстракты разбавляют растворителем (ацетонитрилом) до требуемой концентрации.

5.5 Для устранения влияния мешающих веществ, которое возникает на стадиях пробоподготовки используют метод экстракции н-гексаном при комнатной температуре и метод (по необходимости) очистки экстрактов колоночной хроматографией.

6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

6.1 Безопасность труда при измерении массовой концентрации приоритетных ПАУ в пробах атмосферного воздуха обеспечивается выполнением правил по безопасности труда при производстве наблюдений и лабораторных работ на сети Росгидромета [3], правил [4], правил при работе с электрическими установками, рассчитанными на напряжение 220/380 В, в соответствии с ГОСТ Р 12.1.019.

6.2 Оператор должен выполнять требования пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004 и с оснащением средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.3 Оператор должен пройти инструктаж по технике безопасности при работе в химической лаборатории в соответствии с ПНД Ф 12.13.1, касающиеся правил и мер предосторожности при работе с токсичными и канцерогенными углеводородами, летучими органическими растворителями, соблюдать правила, указанные в

инструкции по эксплуатации жидкостного хроматографа.

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 санитарных норм ПДК, поэтому они утилизируются путем их 10-кратного разбавления водопроводной водой и слива в канализацию одновременно с потоком водопроводной воды.

Твердые нетоксичные отходы – отработанные сорбенты, фильтры и другие материалы утилизируются как твердые бытовые отходы (ТБО); по мере накопления они вывозятся на полигон для захоронения ТБО или на мусороперерабатывающие предприятия.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке результатов допускают инженеров или техников, имеющих образование химика-аналитика, навыки работы в лаборатории количественного химического анализа и работы на хроматографах, владеющих компьютерной техникой, ознакомленных с техникой безопасности при работе в химической лаборатории, оснащенной жидкостным хроматографом. К практической работе допускают оператора, прошедшего обучение работы на жидкостном хроматографе и уложившегося в процессе тренировки в нормативы оперативного контроля при выполнении

процедур контроля погрешности.

8 Требования к условиям выполнения измерений

8.1 При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, ^{0}С …… 20±10;
- атмосферное давление кПа (мм рт.ст.) …… от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- относительная влажность воздуха при температуре 25 ^{0}С, % ... от 30 до 80;
- напряжение в сети электрического питания, В …… 220±10;
- частота переменного тока в сети электрического питания, Гц .... 50±1.

8.2 Концентрации загрязняющих примесей в окружающем воздухе должны находиться в пределах санитарных норм, регламентированных ГОСТ 12.1.005.

9 Подготовка к проведению измерений

9.1 Отбор проб и требования к отбору и хранению проб

9.1.1 Отбор проб атмосферного воздуха для оценки значения среднесуточной массовой концентрации приоритетных компонентов ПАУ в атмосферном воздухе осуществляют принудительной вентиляцией воздуха (непрерывно в течение суток) через фильтр электроаспиратором, обеспечивающим расход воздуха до 40 м^3/ч.

Объем отобранной пробы воздуха измеряют газовым счетчиком ВК–G25 с погрешностью по паспорту ±1,5 %. Проскок атмосферных аэрозолей, содержащих приоритетные компонентов ПАУ, через фильтр не превышает 10 % при линейной скорости потока воздуха порядка от 1,7 до 2,0 м/с [2].

9.1.2 Электроаспиратор устанавливают на открытой площадке наблюдательного полигона. Фильтродержатель помещают на высоте от 1,7 до 2,0 м от подстилающей поверхности, ориентировано горизонтально вверх и снабжают защитой от атмосферных осадков.

9.1.3 Фильтр вырезают из фильтроткани ФПП-15-1,5 соответственно форме и размеру фильтродержателя, накрывают с двух сторон бумажной калькой, помещают в бумажный пакет и хранят в лабораторном помещении до экспонирования.

9.1.4 Подготовку электроаспиратора к работе проводят следующим образом:

- фильтродержатель переносят в помещение, снимают защиту от осадков и прижимное устройство;

- вынимают пинцетом подготовленный к работе фильтр из пакета, освобождают от бумажной кальки, накладывают на сетку фильтродержателя марлевой основой вниз и закрепляют прижимным устройством;

- готовый к работе фильтродержатель возвращают на его место в электроаспираторе.

9.1.5 Объем пробы воздуха, обеспечивающий накопление достаточной для анализа массы атмосферного аэрозоля, устанавливают в ходе рекогносцировочных обследований (проводят перед началом сетевых измерений), корректируют в соответствии с пределом обнаружения определяемых приоритетных компонентов ПАУ на жидкостном хроматографе, на котором проводят измерение. Объем пробы воздуха для суточной пробы на ООПТ может варьировать от 250 до 1000 м^3.

9.1.6 После завершения отбора пробы воздуха процедуры по 9.1.4 выполняют в обратном порядке. Новый фильтр заправляют в фильтродержатель и помещают в электроаспиратор для проведения следующего пробоотбора.

9.1.7 Экспонированный фильтр упаковывают по 9.1.3 в бумажном пакете, на нем записывают название места и дату, время отбора пробы и хранят в холодильнике не более одного месяца. Пробы накапливают на станции КФМ партиями за месячный период. Месячную партию вместе с тремя холостыми фильтрами снабжают сопроводительной ведомостью (в произвольной форме), где фиксируют место, дату и время отбора каждой пробы, объем отобранного воздуха, и передают в аналитическую лабораторию для установления массовой концентрации приоритетных компонентов ПАУ в атмосферном воздухе.

9.1.8 Анализ проб атмосферного воздуха на определение массовой концентрации приоритетных компонентов ПАУ выполняет аналитическая лаборатория спустя не более 10 рабочих дней после их поступления.

Потери приоритетных ПАУ при хранении проб в холодильнике составляют не более 10 % в течение трех месяцев.

9.2 Очистка растворителей и материалов

9.2.1 Гексан, используемый в процессе проведения экстракции проб, по необходимости, предварительно дважды перегоняют в аппарате для перегонки растворителей.

9.2.2 Используемые в процессе проведения анализа материалы прокаливают в сушильном шкафу или муфельной печи в течение от 3 до 4 ч. Сульфат натрия прокаливают при температуре от 250 ^{0}С, до 300 ^{0}С, оксид алюминия – при температуре от 500 ^{0}С, до 600 ^{0}С. Стекловату и вату медицинскую очищают промывкой гексаном и спиртом.

9.3 Очистка лабораторной посуды

Используемая в процессе проведения анализа лабораторная посуда должна быть вымыта с применением синтетических моющих средств. Затем посуду тщательно промывают водопроводной водой и ополаскивают не менее двух раз дистиллированной водой, после чего ее высушивают в сушильном шкафу при температуре от 150 ^{0}С до 180 ^{0}С в течение от 3 до 4 ч. Мерные колбы предварительно обрабатывают хромовой смесью, которую готовят растворением 20-30 г тонко измельченного бихромата калия в 1 дм^3 концентрированной серной кислоты.

Вся чистая посуда перед использованием ополаскивается 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 хранят в холодильнике при температуре от +5 ^{0}С до +10 ^{0}С. Срок хранения составляет не более 6 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 6 месяцев.

9.5 Подготовка колонки для очистки экстрактов проб

9.5.1 В качестве сорбента для очистки проб экстрактов методом колоночной хроматографии используют оксид алюминия, дезактивированный бидистиллированной водой (4,0 % по весу).

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 сорбента и гексан 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 сорбентом заполняют стеклянную хроматографическую колонку с краником. Для этого в нижнюю часть колонки помещают тампон из стекловаты, при закрытом положении краника добавляют в колонку 5 $см^3$ гексана и постукивая по колонке равномерно через воронку вносят до 10 г сорбента. После осаждения слоя сорбента добавляют в колонку прокаленный сульфат натрия (слой высотой 1–1,5 см), а избыток гексана опускают до уровня слоя сульфата натрия путем открытия краника. После выполнения указанных процедур колонка подготовлена к работе.

9.6 Приготовление элюента (подвижной фазы для ВЭЖХ)

Ацетонитрил смешивают с бидистиллированной водой в процентном соотношении 80:20 соответственно 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 воздуха к анализу

9.7.1 Подготовку проб атмосферного воздуха к анализу проводят следующим образом. От экспонированного фильтра, покрытого калькой, чистыми (обработанными спиртом) ножницами по трафарету отделяют 0,5 часть его площади (при суточном объеме воздуха около 1000 м^3). Пинцетом с отделённого сектора удаляют кальку и марлевую основу, а сам и фильтр помещают в коническую колбу для проведения процесса экстракции.

9.7.2 Экстракция приоритетных компонентов ПАУ

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают подготовленный экспонированный фильтр, затем добавляют от 50 до 100 см^3 очищенного гексана и встряхивают в аппарате для встряхивания или в ультразвуковом аппарате при комнатной температуре в течение от 30 до 60 мин.

После завершения процесса первой экстракции, растворитель (гексановый экстракт) переносят в грушевидную колбу для сбора экстрактов, а фильтр вновь заливают чистым гексаном для повторной (второй) экстракции. Всего число экстракций должно быть не менее трех. Полученные экстракты объединяют в одной колбе и до начала последующего упаривания (концентрирования) на вакуумном ротационном испарителе хранят их в холодильнике от 1 до 4 сут.

При экстракции экспонированных фильтров в каждую партию включают один неэкспонированный фильтр (холостой опыт).

Полученный объединенный экстракт упаривают на вакуумном ротационном испарителе при температуре водяной бани от 40 ^{0}С до 50 ^{0}С до объема экстракта в колбе от 2 до 3 см^3.

Максимальные потери массы приоритетных ПАУ при «холодной» экстракции проб и упаривании (установлено экспериментально) составляют не более 10 %.

9.7.3 Очистка экстракта на хроматографической стеклянной колонке с дезактивированным оксидом алюминия

Операцию очистки экстракта пробы проводят по необходимости. Упаренный гексановый экстракт количественно переносят в подготовленную к работе хроматографическую стеклянную колонку с оксидом алюминия. Затем открывают краник на колонке и сливают гексан со скоростью потока не более 2,0 $см^3$/мин до уровня слоя сульфата натрия; далее краник на колонке 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 определяемые приоритетные компонентов ПАУ. Для каждой пробы целесообразно использовать свою хроматографическую колонку.

9.7.4 Подготовка ацетонитрильного экстракта пробы

Очищенный гексановый экстракт переносят в грушевидную колбу и упаривают на вакуумном ротационном испарителе до воздушно-сухого состояния. К сухому остатку в колбе 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 характеристик погрешности измерений

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

9.9 Подготовка ВЭЖХ к работе

9.9.1 Включение и порядок подготовки модернизированного ВЭЖХ к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации [5], паспортом АЦП [6] и программного обеспечения [7].

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

При установке предварительной и разделительной 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.

Выставляют «электрический нуль» прибора с помощью регулятора блока флуоресцентного детектора FP-210 и прописывают на ленте самописца нулевую линию в течение 10 мин. Дрейф нулевой линии должен быть не более 2 % в ч. Уровень флуктуационных шумов на рабочей шкале – не более 2 мм. В противном случае промывают колонки чистым ацетонитрилом (примерно 100 $см^3$), а затем вновь уравновешивают систему элюентом.

9.9.2 Условия выполнения измерений следующие:

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

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

- детектор флуоресцентный типа FP-210, напряжение накала ксеноновой, лампы – 650 В, длина волны экстинкции – 305 нм, длина

волны эмиссии – 430 нм;

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

- рабочая шкала измерений (делитель масштаба на блоке FP-210-4–8;

- объем вводимой пробы (петли дозатора жидкостного хроматографа) составляет 20 или 50 мм^3.

10 Выполнение измерений

10.1 Перед выполнением измерений массовой концентрации приоритетных компонентов ПАУ дозирующую петлю инжектора хроматографа промывают чистым ацетонитрилом. Для этого с помощью микрошприца в петлю инжектора вводят ацетонитрил в объеме, превышающем в 2 раза объем дозирующей петли. После этого, в начале и в конце серии измерений проводят градуировку хроматографа с помощью растворов аттестованных смесей (АС). Полученные данные используют в дальнейшем для расчета концентраций и идентификации приоритетных компонентов определяемых 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 ВЭЖХ. При этом на ленте самописца КСП после нажатия копки «маркер» автоматически фиксируется начало записи результата измерений. При работе с АЦП и программным обеспечение «НетХром» запуск измерений осуществляют нажатием кнопки на АЦП, при этом начало

записи результата измерений и паспорт анализа фиксируется видеосамописцем на экране монитора персонального компьютера.

Каждый образец пробы анализируется не менее двух раз.

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

10.4 В целях исключения 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.

10.5 Идентификацию приоритетных компонентов ПАУ проводят путем сравнения времени удерживания пика на хроматограмме пробы со временем удерживания пика на хроматограмме раствора аттестованной смеси, содержащей определяемый компонент ПАУ. При неудовлетворительном качестве разделения пиков в аликвоту экстракта пробы вносят раствор определяемого компонента ПАУ и по возрастанию высоты пика на хроматограмме пробы с добавкой проводят соответствующую идентификацию.

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

10.7 Пример хроматограммы искусственной смеси компонентов ПАУ приведен в приложении В.

11 Вычисление результатов измерений

11.1 Расчет среднесуточной массовой концентрации каждого компонента ПАУ проводят методом внешнего стандарта с учетом их содержания в «холостых» пробах». Обработка хроматографической

информации может быть проведена либо вручную, либо с использованием автоматизированного программного комплекса «Нет-Хром» фирмы «ООО НПФ «Мета-хром» в составе АЦП и персонального компьютера [6], [7].

11.2 В случае обработки хроматограммы вручную вычисления выполняют по формулам:

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

где $C_{i,пр}$ и $C_{i,am}$ – массовая концентрация *i*-го компонента в пробе (экстракте) и в аттестованной смеси, соответственно, нг/м^3 и нг/см^3;

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

$V_{экстр}$ – объем экстракта пробы, см^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 вещества при выполнении отбора и подготовки проб к измерениям, а также при хранении проб. Для бенз[а]пирена, дибенз[a,h]антрацена и бенз[g,h,i]перилена K_i = 0,8;

V_0 – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, м^3.

$$V_0 = 0{,}358 \cdot \frac{P \cdot V}{273 + t_{ср}}, \quad (2)$$

где V – объем пробы воздуха, измеренный газовым счетчиком при отборе, м^3;

P – среднее атмосферное давление за время отборы пробы воздуха мм рт. ст.;

$t_{ср}$ – средняя температура воздуха за время отбора пробы, ^{0}С.

11.3 Для перехода массовой концентрации $C_{i,\ пр}$, рассчитанной по формулам (1) и (2), нг/м^3 в значение мг/м^3, полученное значение

умножают на пересчетный коэффициент 10^{-6}. В случае анализа пробы воздуха, взятой как половина фильтра, используют коэффициент 2 для перехода к полному фильтру и полному прокаченному объему воздуха.

11.4 Окончательные значения рассчитанной массовой концентрации определяемого компонента ПАУ в атмосферном воздухе $C_{возд}$ на станции КФМ заносят в журнал регистрации результатов измерений по форме, приведенной в приложении Г.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результаты измерений массовой концентрации определяемых приоритетных компонентов ПАУ в атмосферном воздухе на ООПТ (станции КФМ) в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде

$$C_{возд} \pm \Delta, \text{ мг/м}^3 \text{ при } P=0,95, \quad (3)$$

где $C_{возд}$ – результат измерений массовой концентрации определяемого компонента в атмосферном воздухе на ООПТ (станции КФМ), рассчитанная по формуле (1), мг/м^3;

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

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

13 Контроль точности результатов измерений

13.1 Показатели точности, правильности прецизионности окончательных результатов измерений массовой концентрации

приоритетных ПАУ в пробах атмосферного воздуха определяются погрешностями, возникающие на стадии отбора проб воздуха, подготовки их к измерению и на стадии определения массовой концентрации компонентов в экстрактах проб атмосферного воздуха.

Погрешности, возникающие на стадиях отбора проб и их подготовки к измерениям, учитывают общим коэффициентом неконтролируемых потерь массы определяемых компонентов ПАУ «K_i» в формуле (1) раздела 11.

13.2 Контроль характеристик погрешности измерения массовой концентрации компонентов ПАУ в экстрактах проб атмосферного воздуха 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–61 (оценка показателей точности, правильности, прецизионности методик), РМГ 76 (внутренний контроль), ПМГ 96 (формы представления результатов).

13.3 Контроль характеристик погрешности методики измерений включает оперативный (внутренний) контроль показателей повторяемости (сходимости), воспроизводимости (прецизионности) и точности результатов измерения массовой концентрации компонентов в экстрактах проб атмосферного воздуха. Внутренний контроль характеристик погрешности методики измерений проводит ведущий инженер, программу контроля и контрольные образцы готовит главный специалист аналитической лаборатории.

13.4 Образцами для проведения контроля характеристик погрешности методики измерений являются:

- для показателя повторяемости – выборочные экстракты сетевых экспонированных фильтров и или пробы раствора аттестованной смеси, приготовленной по приложению А;

- для показателя воспроизводимости – экстракты равных по площади частей одного экспонированного фильтра (один фильтр делят на четыре равные сектора) или пробы раствора аттестованной смеси, приготовленной по приложению А;

- для показателя точности – растворы аттестованных стандартных смесей, приготовленных по приложению А.

Анализ контрольных образцов выполняют в соответствии с настоящим РД.

13.5 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.

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

13.5.2 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 путём измерения 5-й рабочей пробы с трехкратной повторяемостью. В таком случае программа «Нет-Хром» на закладке «Статистика»: поверка – расчет СКО в таблице результатов расчета показывает полученные значения выборочное среднее СКО (σ_r,), мг/м^3 и относительное СКО, %.

13.5.3 Показатель повторяемости методики измерений массовой концентрации компонентов в атмосферном воздухе считается

удовлетворительным, если выполняется условие

$$\sigma_r < r, \qquad (4)$$

где σ_r и r – значение 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/м^3.

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

13.5.4. Оценку значения показателя воспроизводимости для каждого определяемого компонента по методике измерений проводят по результатам анализов трех равных частей (четвертей фильтра) рабочей пробы, выполненных с интервалом в 5 дней. По результатам измерений в соответствии РМГ 61 рассчитывают показатель воспроизводимости σ_R.

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

$$\sigma_R < R, \qquad (5)$$

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

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

13.5.6 Оценку значения показателя точности для каждого определяемого компонента по методике измерений проводят по результатам определения массовой концентрации компонента в растворах образцов аттестованной смеси (фильтры с нанесенным

раствором определяемого ПАУ). Для расчета показателя точности по РМГ 61 готовят по приложению А три-пять экземпляров одной аттестованной стандартной смеси, концентрация раствора которой соответствует области измерений на ВЭЖХ. По результатам измерений в соответствии с РМГ 61 рассчитывают значение показателя точности.

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

$$\Delta_{изм} < \Delta, \qquad (6)$$

где $\Delta_{изм}$ и Δ – показатели точности значений измеренных массовых концентраций определяемых компонентов в пробах атмосферного воздуха соответственно измеренный и предельный по методике (см.таблицу 1), мг/м^3. Показатель точности методики измерений контролируют не реже одно раза в пол года.

14 Нормы времени на выполнение измерений

Нормы времени на выполнение измерений проведены при определении трех приоритетных компонентов ПАУ в 10 пробах атмосферного воздуха и представлен в таблице 3.

Т а б л и ц а 3 – Нормы времени на анализ 10 проб атмосферного воздуха

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

Приложение А
(обязательное)

Методика приготовления растворов аттестованных смесей и образцов для контроля, применяемых при измерении массовой концентрации приоритетных компонентов ПАУ в пробах атмосферного воздуха методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

А.1 Назначение и область применения

А.1.1 Методика предназначена для приготовления растворов аттестованных смесей (АС), применяемых для установления (построения) градуировочной характеристики ВЭЖХ и для приготовления с использованием АС образцов для контроля (ОК) характеристик погрешности измерений по методике определения массовой концентрации приоритетных компонентов ПАУ в пробах атмосферного воздуха методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

А.1.2 Методика приготовления растворов АС разработана в соответствии с требованиями РМГ-60. АС представляют собой растворы определяемых приоритетных компонентов ПАУ в ацетонитриле, которые готовят либо из ГСО, СОП, либо из индивидуальных чистых ПАУ объемно-весовым методом с последующим разбавлением до необходимой концентрации. Приготовление ОК проводят путем внесения соответствующих аликвот растворов АС в заданных количествах на фильтр из фильтроткани ФПП-15-1,5.

А.2 Метрологические характеристики

А.2.1 Метрологические характеристики растворов АС рассчитывают по формулам, приведенным в РМГ 60 (пункт 7.10).

Оценку и расчеты показателей прецизионности (повторяемости, воспроизводимости или внутрилабораторной прецизионности) методики измерений (анализа) с использованием АС и ОК проводят в соответствии с требованиями и по формулам, приведенным РМГ 61.

А.2.2 Процедура приготовления растворов АС и ОК позволяет получить аттестованные смеси и образцы для контроля, в которых истинные концентрации приоритетных 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.

А.2.3 Значения концентраций приоритетных 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.

Т а б л и ц а А.1 - Значения массовой концентрации приоритетных компонентов ПАУ в аттестованных смесях и характеристики погрешности аттестованного значения

Наименование вещества	Значения массовой концентрации $C_{АС}$, мкг/см^3 и границы погрешности при Р=0,95 $\Delta_{АС}$, мкг/см^3 для АС							
	$АС_{исх}$		$АС_1$		$АС_2$		$АС_3$	
	$С_{АСисх.}$	$\Delta_{АСисх}$	$С_{АС1}$	$\Delta_{АС1}$	$С_{АС2}$	$\Delta_{АС2}$	$С_{АС3}$	$\Delta_{АС3}$
Бенз[а]пирен	100-200	0,065· $С_{АСисх}$	1-2	0,070· $С_{АС1}$	0,01-0,02	0,070· $С_{АС2}$	0,002-0,004	0,070· $С_{АС3}$
Дибенз[a,h]антрацен	100-200	0,065· $С_{АСисх}$	1-2	0,070· $С_{АС1}$	0,01-0,02	0,070· $С_{АС2}$	0,002-0,004	0,070· $С_{АС3}$
Бенз[g,h,i]перилен	100-200	0,065· $С_{АСисх}$	1-2	0,070· $С_{АС1}$	0,01-0,02	0,070· $С_{АС2}$	0,002-0,004	0,070· $С_{АС3}$
Антрацен, флуорантен, пирен, хризен, перилен, тетрафен, бенз[b]флуорантен, бенз[k]флуорантен, бенз[e]пирен	100-500	0,065· $С_{АСисх}$	1-5	0,070· $С_{АС1}$	0,01-0,05	0,070· $С_{АС2}$	0,002-0,005	0,070· $С_{АС3}$

Т а б л и ц а А.2 - Значения массовой концентрации приоритетных компонентов ПАУ в образцах для контроля и характеристики погрешности аттестованного значения

Наименование вещества	Значения массовой концентрации $С_{ОК}$, мкг/м^3 и границы погрешности при Р=0,95 $\Delta_{ОК}$, мкг/м^3 для ОК							
	$ОК_{хол}$		$ОК_1$		$ОК_2$		$ОК_3$	
	$Сок_{хол}$	$\Delta ок_{хол}$	$С_{ОК1}$	$\Delta_{ОК1}$	$С_{ОК2}$	$\Delta_{ОК2}$	$С_{ОК3}$	$\Delta_{ОК3}$
Бенз[а]пирен	≤0,001	0,075· $Сок_{хол}$	1-2	0,075· $С_{ОК1}$	0,01-0,02	0,075· $С_{ОК2}$	0,001-0,002	0,075· $С_{ОК3}$
Дибенз[a,h]антрацен	≤0,001	0,075· $Сок_{хол}$	1-2	0,075· $С_{ОК1}$	0,01-0,02	0,075· $С_{ОК2}$	0,001-0,002	0,075· $С_{ОК3}$
Бенз[g,h,i]перилен	≤0,001	0,075· $Сок_{хол}$	1-2	0,075· $С_{ОК1}$	0,01-0,02	0,075· $С_{ОК2}$	0,001-0,004	0,075· $С_{ОК3}$
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· $С_{ОК1}$	0,01-0,05	0,075· $С_{ОК2}$	0,001-0,005	0,075· $С_{ОК3}$

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

А.3.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений:

- высокоэффективный жидкостной хроматограф (ВЭЖХ), 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 ВЭЖХ 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 25, 100 и 250 мм^3 с пределом допустимой погрешности ±1,0 %;

- весы специального класса точности по ГОСТ Р 53228–2008 с наибольшим пределом взвешивания 210 г и пределами допустимой погрешности, равными:

а) ±0,5 мг при взвешивании в интервале от 0,01 до 50 г включ.,

б) ±1,0 мг при взвешивании в интервале от 50 до 200 г включ.,

в) ±1,5 мг при взвешивании в интервале от 200 до 210 г включ.;

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

- газовый счетчик ВК–G 25, расход $Q_{ном}$ = 25 м^3/ч, $Q_{макс}$ = 40 м^3/ч, российский сертификат № 30261 Государственного реестра средств

измерений под № 36707-08 с пределами погрешности измерения:

а) в диапазоне расходов от $Q_{мин}$ до 0,1 $Q_{ном}$ включ. – ±3 %,

б) в диапазоне расходов от 0,1 $Q_{ном}$ до $Q_{макс}$ включ. – ±1,5 %;

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

- гигрометр психрометрический типа ВИТ-2 по ТУ 25-11.1645–84, российский сертификат Государственного реестра средств измерений под № 9364-08 с пределами погрешности измерения относительной влажности и температуры воздуха в помещении:

а) в диапазоне относительной влажности от 20 % до 90 % включ. и температуре по «сухому» термометру от 5 ^{0}С до 40 ^{0}С включ. – ±6 %,

б) в диапазоне температуры от 15 ^{0}С до 40 ^{0}С включ. – ±2 ^{0}С;

- колбы мерные исполнения 1 и 2, 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 250, 500, 1000 см^3 по ГОСТ 1770–74;

- цилиндры мерные исполнения 2, 2-го класса точности вместимостью 10, 25, 100, 500 см^3 по ГОСТ 1770–74;

- пробирки мерные исполнения 2, 2-го класса точности вместимостью 10, 25 см^3 по ГОСТ 1770–74;

- пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3 по ГОСТ 29227–91;

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

- электроаспиратор – пробоотборная фильтрующая установка производительностью по расходу воздуха до 40 м^3/ч по ТУ 25-11-1660-85, аналог описан в ГОСТ Р ИСО 12884–2007 (раздел 7);

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

- установка лабораторная стеклянная для перегонки растворителя

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

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

- печь 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;

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

- 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;

- воронка Бюхнера по ГОСТ 9147-73;

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

- колбы конические исполнение 1 вместимостью 100 и 250 $см^3$ 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 (бюксы) вместимостью 10, 25 $см^3$ по ГОСТ 25336–82;

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

- воронки типа ВД исполнения 3 вместимостью 1000 и 2000 $см^3$ по ГОСТ 25336–82;

- флаконы стеклянные вместимостью 2, 5, 10, 20 и 50 $см^3$ с завинчивающими крышками, снабженными прокладками с тефлоновым покрытием;

- персональный компьютер в комплекте с монитором и принтером;

- холодильник бытовой;

- пинцет пластмассовый или металлический;

- ножницы.

А.3.3 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

- государственный стандартный образец состава раствора бенз[а]пирена в ацетонитриле, массовая концентрация (100±2) мкг/$см^3$ ГСО N 7515–98;

- стандартный образец предприятия состава раствора бенз[g,h,i]перилена в ацетонитриле, массовая концентрация (100±2) мкг/$см^3$ СОП 0117-03;

- стандартный образец предприятия состава раствора дибенз[a,h]антрацена в ацетонитриле, массовая концентрация 100±10 мкг/см^3 СОП 0108-03 ER-РАН 11 по ТУ 26-033-56278322-2008.

- 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;

- ацетонитрил для ВЭЖХ марки ОП-3 или Ф-198 нм по ТУ 6-09-14-2167–84 или по СТП ТУ comp 30-074-06 или фирмы «Scharlau»;

- н-гексан марки ч. по ТУ 2631-00-5807999–98 или марки ЧДА по ТУ 2631-003-05807999–98;

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

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

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

- спирт этиловый ректификат по ГОСТ Р 51652–2000;

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

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

- натрий углекислый кислый марки х.ч. по ГОСТ 4201–79;

- калий двухромовокислый по ГОСТ 4220–75;

- фильтроткань ФПП-15-1,5 по ТУ 2568-411-05795731-2008;

- фильтры мембранные капроновые диаметром 13 мм и 50 мм фирмы «Диа-М» или анологичные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм по ТУ 6-55-221-1-29-89;

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

- асбест листовой по ТУ 6–09–4010–75;

- бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026–76;

- универсальная индикаторная бумага, производитель «Лахема»;

- шланги силиконовые диаметром 6 мм по ТУ 38106152–77;

- трубки из нержавеющей стали и полиэтилена длиной от 2 до 5

м, внутренним диаметром от 2 до 4 мм по ТУ 6–05–041–760–85;

- вата медицинская;
- синтетическое моющее средство (бесфосфатное);
- калька бумажная рулонная;
- пакеты бумажные.

Примечание – Допускается использование других средств измерений, вспомогательного оборудования, реактивов и материалов, в том числе импортных с характеристиками и квалификацией не хуже, чем у приведенных в разделе А.3 и обеспечивающих точность измерений, указанную в таблицах 1 и 2 раздела 4.

А.4 Процедура приготовления

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

$АС_{исх}$ готовят растворением соответствующих навесок индивидуальных компонентов ПАУ в ацетонитриле или в гексане.

На весах специального класса точности в отдельных бюксах взвешивают по 10-20 мг бенз[а]пирена, дибенз[a,h]антрацена бенз[g,h,i]перилена, и 10-50 мг каждого из остальных 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 массовые концентрации: 100-200 мкг/$см^3$ для бенз[а]пирена, дибенз[a,h]антрацена бенз[g,h,i]перилена, и 100-500 мкг/$см^3$ для каждого из остальных ПАУ (см.таблицу А.1).

В качестве $АС_{исх}$ используют также выпускаемые готовые растворы ГСО с паспортными значениями массовой концентрации

индивидуального компонента ПАУ, предварительно разбавив их ацетонитрилом в 1000 раз. Для этого берут 1 $см^3$ ГСО, СОП, помещают в мерную колбу на 1000 $см^3$, добавляя в нее порциями ацетонитрил до метки на колбе.

А.4.2 Приготовление растворов аттестованных смесей $АС_1$

Приготовление растворов $АС_1$ проводят путем разбавления аликвот $АС_{исх}$ 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. Полученным растворам смесей $АС_1$ приписывают соответствующие массовые концентрации (см.таблицу А.1).

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

Приготовление растворов смесей $АС_2$ и $АС_3$ проводят путем разбавления аликвот $АС_1$ ацетонитрилом по той же процедуре, которая изложена в А.4.2.

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.

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

Для приготовления образца ОК-1 в коническую колбу вместимостью 100-250 $см^3$ помещают чистый (неэкспонированный) фильтр из фильтроткани ФПП-15-1,5 диаметром 160 мм. Пипеткой вместимостью на 1 $см^3$ отбирают по 1 $см^3$ раствора $АС_1$ определяемых компонентов ПАУ и количественно переносят их в химический стакан, в котором содержится 50-70 $см^3$ перегнанного гексана, используя при этом растворитель – тот же гексан для смыва остатков раствора в пипетке. Полученный раствор количественно переносят в коническую колбу с фильтром и содержимое колбы тщательно перемешивают на аппарате для встряхивания. Затем постепенно удаляют растворитель путем его сдува потоком азота о.с.ч. со скоростью 5-10 $см^3$/мин периодически перемешивая образец.

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.

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 приоритетных 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

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

где Δ_{ACucx} – погрешность приготовления аттестованной смеси, мкг/см^3;

C_{ACucx} – приписываемые концентрации растворов $АС_{исх}$, приготовленные из индивидуальных веществ (отдельно для каждого компонента ПАУ), мкг/см^3;

m – навеска индивидуального вещества (отдельно для каждого компонента ПАУ), мг;

Δm – погрешность взвешивания, мг;

μ – массовая доля вещества в реактиве, %;

$\Delta\mu$ – погрешность установления массовой доли вещества, %

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

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

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

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

где Δ_{AC} – погрешность приготовления аттестованной смеси, мкг/см^3;

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

V_n - значение номинальной вместимости пипетки, см^3;

$\Delta_{Vк}$ - предельно допустимое отклонение значения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

$V_к$ - значение номинальной вместимости мерной колбы, см^3;

$\Delta_{Aисх}$ – погрешность приготовления растворов исходных смесей $АС_{исх}$, мкг/см^3;

$С_{АСисх}$ – массовые концентрации компонентов ПАУ растворов $АС_{исх}$, мкг/см^3;

$С_{АС}$ – массовые концентрации компонентов ПАУ растворов АС, мкг/см^3.

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

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

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

$\Delta_{Vп}$ – предельно допустимое отклонение значения вместимости пипетки от номинального значения, см^3;

$V_п$ - значение номинальной вместимости пипетки, см^3;

$\Delta_{АС}$ – погрешность приготовления растворов $АС_2$ или $АС_3$, мкг/см^3;

$С_{АС}$ – массовые концентрации компонентов ПАУ растворов $АС_2$ или $АС_3$, мкг/см^3;

$С_{ОК}$ – массовые концентрации компонентов ПАУ в образцах для контроля, мкг/м^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 стандартных растворов. 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 сорбенты, фильтры утилизируются как твердые бытовые отходы (ТБО), т.е. вывозятся на полигон для захоронения ТБО или на мусороперерабатывающие предприятия.

А.7 Требования к квалификации оператора

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

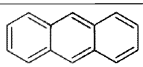
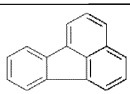
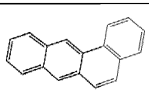
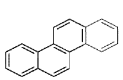
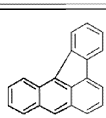
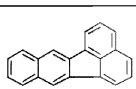
А.8 Требования к маркировке и хранению

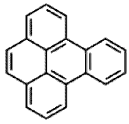
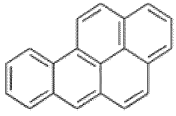
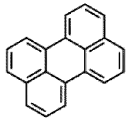
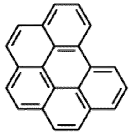
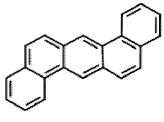
А.8.1 Маркировку колб с аттестованными смесями и образцами для контроля проводят с указанием названия и номера смеси и массовой концентрации в ней приоритетных ПАУ, а также даты приготовления растворов.

А.8.2 Аттестованные смеси и образцы для контроля хранят в соответствии с требованиями, изложенными в А.4.3 и А.4.4.

Приложение Б
(справочное)

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

Наименование ПАУ (по номенклатуре JUPAC) и молекулярная формула	Структурная формула	Молекулярная масса	Канцерогенная активность	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
11,12-бензофлуорантен (Benzo[k]fluoranthene) $C_{20}H_{12}$		252	-	308 254 381 399	415 438

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

* П р и м е ч а н и е – Рекомендуемые для использования при измерениях определяемых компонентов ПАУ значения характеристических длин волн возбуждения и эмиссии выделены подчеркиванием.

Приложение В
(справочное)

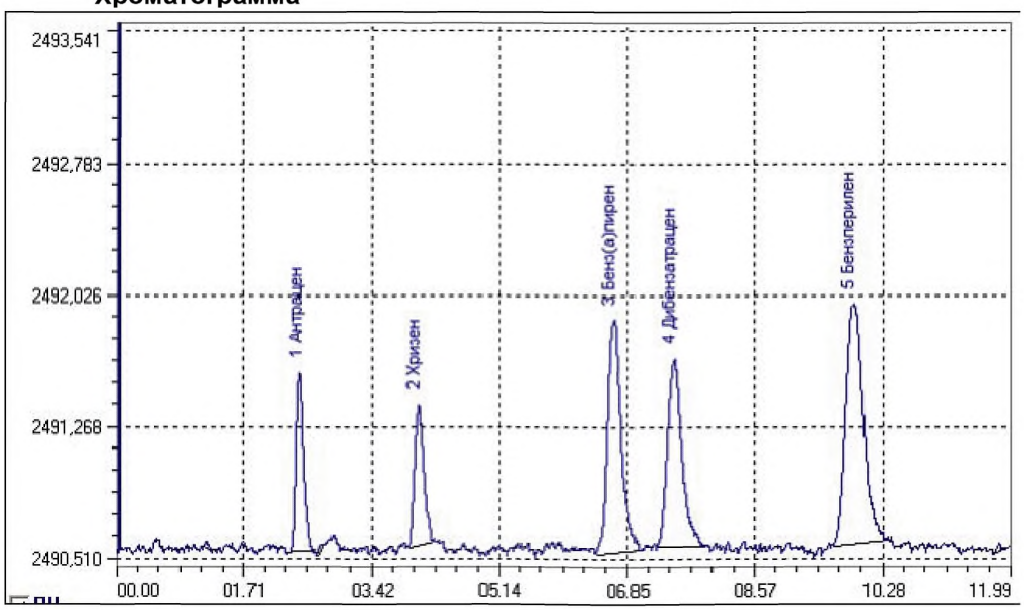
Пример хроматограммы искусственной смеси компонентов ПАУ

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

Имя файла	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 измерений массовой концентрации приоритетных компонента ПАУ в атмосферном воздухе

Т а б л и ц а Г.1 - Форма журнала регистрации результатов измерений массовой концентрации приоритетных компонента ПАУ в атмосферном воздухе

Пункт отбора проб _____
наименование

Оператор, выполняющий отбор проб _____
инициалы, фамилия

Дата отбора пробы	Объем пробы, $м^3$	Массовая концентрация приоритетных компонентов ПАУ атмосферном воздухе, $мг/м^3$			
		Бенз[а]пирен	Дибенз[a,h]антрацен	Бенз[g,h,i]перилен	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] Петрянов И.В., Козлов В.И., Дружинин Э.А. Фильтрующие материалы ФП для анализа аэрозолей свободной атмосферы. //Москва. Труды Института прикладной геофизики - 1976. - Вып. 21: Атмосферные аэрозоли. С.3–8

[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, утверждены приказом Минтруда и социальной защиты РФ от 24 июля 2013 г., № 328н

[5] JASCO model FP-210. INSTRUCION MANUAL. Japan Spectroscopic CO.LTD 2967-5, 1984 г. (перевод инструкции с английского на русский язык)

[6] Аналого-цифровой преобразователь (АЦП). Паспорт, ООО НПФ «Мета-хром» г.Йошкар-Ола, 2016

[7] Программа сбора и обработки хроматографических данных «НетХром», версия 2.1. Руководство пользователя. ООО НПФ «Мета-хром» г.Йошкар-Ола, 2016

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

Ключевые слова: массовая концентрация, приоритетные компоненты ПАУ, атмосферный воздух, особо охраняемая природная территория, проба воздуха, методика измерений, метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, внутренний контроль показателей погрешности (точности) измерений

Лист регистрации изменений

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

gost.e-ecolog.ru