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 52.44.588–2016

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И СУММЫ ИЗОМЕРОВ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ОСАДКОВ

Методика измерений методом газожидкостной 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), Е.Н.Щекина (исполнитель)

3 СОГЛАСОВАН:

- с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА Росгидромета) 03.11.2016 г.

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 08.09.2016 г.

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 07.11.2016 г.

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 31.01.2017 № 21

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «НПО «Тайфун» Росгидромета Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.04.588/01.00305–2011/2016 выдано 29.01.2016, регистрационный код по Федеральному реестру ФР.1.31.2016.25451

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» Росгидромета от 25.11.2016 г. за номером РД 52.44.588–2016

7 ВЗАМЕН РД 52.44.588–97 Методические указания. Определение массовой концентрации хлорорганических пестицидов и суммы изомеров полихлорбифенилов в пробах атмосферного воздуха и осадков. Методика выполнения измерений методом газожидкостной 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, материалам, реактивам 7
5 Метод измерений 13
6 Требования безопасности и охраны окружающей среды 14
7 Требования к квалификации оператора 15
8 Требования к условиям измерений 15
9 Требования к отбору проб 16
9.1 Отбор проб атмосферного воздуха 16
9.2 Отбор проб атмосферных осадков 18
10 Подготовка к выполнению измерений 19
10.1 Очистка растворителей 19
10.2 Очистка материалов 19
10.3 Очистка лабораторной посуды 19
10.4 Хранение проб, экстрактов проб, материалов и реактивов 20
10.5 Подготовка проб атмосферного воздуха и осадков 20
10.5.1 Экстракция компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ 20
10.5.2 Концентрирование экстрактов проб 21
10.5.3 Очистка экстрактов проб 22
10.5.4 Дегидрохлорирование экстракта 23
10.6 Приготовление стандартных растворов аттестованных смесей и образцов для контроля 24
10.7 Подготовка газового хроматографа к работе 24
11 Порядок выполнение измерений 25
11.1 Установление условий (режима) хроматографического анализа экстрактов проб экстрактов проб 25

11.2 Регистрация сигнала детектирования 26
11.3 Идентификация компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ 27
11.4 Порядок создания алгоритма метода измерений при работе на модернизированном хроматографе «Цвет-550М» с программным управлением и обеспечением «Цвет–Аналитик» . 27
12 Вычисление результатов измерений 30
13 Оформление результатов измерений 32
14 Контроль погрешности результатов измерений 33
14.1 Общие положения 33
14.2 Контроль погрешности измерений на стадии отбора проб 33
14.3 Контроль погрешности измерений на стадии подготовки проб .. 34
14.4 Контроль погрешности измерений на стадии проведения хроматографического анализа проб 35
15 Нормы времени на выполнение измерений 39
Приложение А (обязательное) Методика приготовления стандартных растворов аттестованных смесей и образцов контроля для установления градуировочных характеристик при выполнении измерений массовой концентрации компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в пробах атмосферного воздуха и осадков методом газожидкостной хроматографии 40
Приложение Б (обязательное) Формы журналов регистрации результатов измерений массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в пробах атмосферного воздуха (Б.1) и осадков (Б.2) 52
Приложение В (справочное) Примеры хроматограмм стандартных растворов аттестованных смесей компонентов ХОП, суммы изомеров ПХБ и характеристик удерживания измеряемых компонентов 53
Библиография 57

Введение

Хлорорганические пестициды (ХОП), в число которых входят альфа-гексахлорциклогексан (α-ГХЦГ), гамма-гексахлорциклогексан (γ-ГХЦГ), п,п'-дихлордифенилтрихлорэтан (п,п'-ДДТ), п,п'-дихлордифенил-дихлорэтилен (п,п'-ДДЭ), п,п'-дихлордифенилтрихлорметилметан (п,п'-ДДД) и другие хлорорганические соединения, а также изомеры полихлорбифенилов (ПХБ), относятся к классу стойких органических загрязнителей (СОЗ) по приоритетному перечню «О ратификации Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях» от 27.06.2011 г. № 164-ФЗ.

Указанные СОЗ обладают высокой токсичностью, проявляют устойчивость к разложению в объектах окружающей среды и способность мигрировать на большие расстояния по воздуху и воде. СОЗ сохраняются длительное время в неизменном виде и заметно аккумулируются в биологических объектах.

В настоящее время загрязнение окружающей среды остатками СОЗ носит повсеместный глобальный характер, поэтому подлежать мониторингу на региональном и фоновом уровнях. Фоновым считается уровень, характерный для особо охраняемых природных территорий федерального значения.

В рамках выполнения положения [1], на территории Российской Федерации продолжает работать ранее созданная Росгидрометом сеть станций комплексного фонового мониторинга (КФМ), расположенных на особо охраняемых природных территориях (ООПТ), к которым относятся государственные природные заповедники и национальные парки федерального значения.

В программу наблюдений, осуществляемую на сети станций КФМ, входят измерения массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в приземном слое атмосферного воздуха и осадках.

Уровни фоновых значений массовых концентраций компонентов ХОП и изомеров ПХБ в атмосферном воздухе и осадках чрезвычайно низок, а именно на три–четыре и более порядка ниже нормируемых значений предельно допустимых концентраций (ПДК) по ГН 1.2.3111 и справочнику [2].

Значения санитарно-гигиенических ПДК массовых концентраций основных компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ атмосферном воздухе населенных мест составляют для α-ГХЦГ, γ-ГХЦГ и п,п'-ДДТ 0,001 мг/м^3, для суммы изомеров ПХБ – 1,0 мг/м^3.

Значения санитарно-гигиенических ПДК в осадках отсутствуют. Однако, в соответствии ГОСТ 27384 установлены обобщенные нормативы показателя качества различных вод (НКВ), в том числе природных, к которым могут быть отнесены осадки, а также допускаемые погрешности измерений на уровне значений НКВ.

Согласно ГОСТ 27384 НКВ воды для γ-ГХЦГ составляет не более 0,002 мг/дм^3 ±50 %, для ДДТ (суммы изомеров) – не более 0,002 мг/дм^3 ±40 %. В соответствии с ГН 1.2.3111 в воде водоемов установлены значения ПДК для γ-ГХЦГ и α-ГХЦГ на уровне 0,002 мг/дм^3, для ДДТ (суммы изомеров) – 0,1 мг/дм^3, для суммы изомеров ПХБ – 1,0 мг/дм^3.

Из приведенной данных следует, что значения ПДК в воздухе и в воде для определяемых компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ находятся существенно выше диапазонов измерения, установленных как в ранее разработанной, аттестованной методике измерений, изложенной в РД 52.44.588–97 «Методические указания. Определение массовой концентрации хлорорганических пестицидов и суммы изомеров полихлорбифенилов в пробах атмосферного воздуха и осадков. Методика выполнения измерений методом газожидкостной хроматографии», так и в настоящем РД 52.44.588-2016 «Массовая концентрация хлорорганических пестицидов и суммы изомеров

полихлорбифенилов в пробах атмосферного воздуха и осадков. Методика измерений методом газожидкостной хроматографии».

Необходимость пересмотра РД 52.44.588–97 связана с появлением измерительных приборов нового поколения с программным управлением сбора и обработки хроматографических данных с использованием персонального компьютера и новых требований к качеству измерений.

Получение достоверных данных о массовых концентрациях СОЗ в объектах окружающей среды фоновых районов территории Российской Федерации обеспечивается точным выполнением требований настоящего руководящего документа, регламентирующего отбор проб атмосферных аэрозолей, парогазовой фазы, осадков и измерение в них компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И СУММЫ ИЗОМЕРОВ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ОСАДКОВ.

Методика измерений методом газожидкостной хроматографии

Дата введения – 2017-09-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ (РД) устанавливает методику измерений (далее – методика) массовых концентраций компонентов хлорорганических пестицидов (ХОП), суммы изомеров полихлорбифенилов (ПХБ) в пробах атмосферного воздуха, отобранных на последовательно размещенные друг за другом фильтр и твердый адсорбент, и в пробах осадков методом газожидкостной хроматографии.

1.2 Методика позволяет измерять массовые концентрации компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ при отборе 100 $м^3$ атмосферного воздуха и 1 $дм^3$ жидких и твердых осадков в диапазонах, указанных в таблицах 1–4.

1.3 Настоящий РД распространяется на особо охраняемые природные территории (ООПТ) федерального значения, к которым относятся государственные природные биосферные заповедники и национальные парки, где расположены станции комплексного фонового мониторинга (КФМ) сети Росгидромета.

1.4 Настоящий РД предназначен для применения на государственной наблюдательной сети станций КФМ и использования в

лабораториях, осуществляющих контроль загрязнения атмосферного воздуха и по РД 52.04.186, работающей в рамках положения [1].

2 Нормативные ссылки

В настоящем РД использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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 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 хроматомасс-спектрометрии

ГОСТ Р 8.485–2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Хроматографы аналитические газовые лабораторные. Методика поверки

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

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

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

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

ГОСТ 27384–2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

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

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

РД 52.04.186–89 Руководящий документ. Руководство по контролю загрязнения атмосферы

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

ГН 1.2.3111–13 Гигиенические нормативы содержания пестицидов в

объектах окружающей среды (перечень)

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

Примечания

1 Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4 и пункте А.3 (приложение А).

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

- национальных стандартов – в информационной 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 и документов – по РД 52.18.5–2012 и дополнений к нему – ежегодно издаваемым информационным указателям нормативных документов.

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 веществ в атмосферном воздухе, согласно ГОСТ 17.2.4.02 для диапазона от 0,8 до 10,0 предельно допустимых концентраций (ПДК) не должна превышать ±25 %, для диапазона ниже 0,8 ПДК погрешность не нормирована. Нормы погрешности измерений в осадках δ, % приняты согласно ГОСТ 27384:

- для п,п'-ДДТ в диапазоне от 0,0002 до 0,001 мг/дм^3 – ±40 %;

- для γ-ГХЦГ в диапазоне от 0,00008 до 0,001 мг/дм^3 – ±50 %;

- для α-ГХЦГ, п,п'-ДДЭ, п,п'-ДДД и суммы изомеров ПХБ нормы погрешности не нормированы.

Данная методика обеспечивает получение результатов измерений в диапазонах определяемых массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ, которые существенно ниже значений ПДК, приведенных в ГН 1.2.3111 и справочнике [2].

Метрологические характеристики методики приведены в таблицах 1–4.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ 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, находится с принятой вероятностью P=0,95), ±Δ, мг/м^3
α-ГХЦГ	От $0{,}05\cdot10^{-6}$ до $2{,}0\cdot10^{-6}$ включ.	0,05 C**	0,18·C	0,36·C
γ-ГХЦГ	От $0{,}05\cdot10^{-6}$ до $2{,}0\cdot10^{-6}$ включ.	0,05·C	0,18·C	0,36·C
п,п'-ДДЭ	От $0{,}1\cdot10^{-6}$ до $4{,}0\cdot10^{-6}$ включ.	0,05·C	0,18·C	0,36·C
п,п'-ДДД	От $0{,}2\cdot10^{-6}$ до $4{,}0\cdot10^{-6}$ включ.	0,05·C	0,18·C	0,36·C
п,п'-ДДТ	От $0{,}3\cdot10^{-6}$ до $6{,}0\cdot10^{-6}$ включ.	0,05·C	0,18·C	0,36·C
ПХБ (сумма изомеров)	От $0{,}5\cdot10^{-6}$ до $20{,}0\cdot10^{-6}$ включ.	0,10·C	0,23·C	0,45·C

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

** Измеренное значение определяемого компонента.

Т а б л и ц а 2 – Диапазон измерений массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ 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
α-ГХЦГ	От $0{,}05\cdot10^{-6}$ до $2{,}0\cdot10^{-6}$ включ.	0,14·С	0,50·С
γ-ГХЦГ	От $0{,}05\cdot10^{-6}$ до $2{,}0\cdot10^{-6}$ включ.	0,4·С	0,50·С
п,п'-ДДЭ	От $0{,}1\cdot10^{-6}$ до $4{,}0\cdot10^{-6}$ включ.	0,14·С	0,50·С
п,п'-ДДД	От $0{,}2\cdot10^{-6}$ до $4{,}0\cdot10^{-6}$ включ.	0,14·С	0,50·С
п,п'-ДДТ	От $0{,}3\cdot10^{-6}$ до $6{,}0\cdot10^{-6}$ включ.	0,14·С	0,50·С
ПХБ (сумма изомеров)	От $0{,}50\cdot10^{-6}$ до $20{,}0\cdot10^{-6}$ включ.	0,28·С	0,64·С

Т а б л и ц а 3 – Диапазон измерений массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в осадках, значения показателей качества (количественная оценка) методики измерений – повторяемости, воспроизводимости, точности

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного определения, полученных по методике в условиях повторяемости), σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости* (среднее квадратическое отклонение всех результатов измерений, полученных по методике в условиях воспроизводимости), σ_R, мг/дм^3	Показатель точности (границы, в которых погрешность результатов измерений, полученных по методике, находится с принятой вероятностью P=0,95), $\pm\Delta$, мг/дм^3
α-ГХЦГ	От $3{,}0\cdot10^{-6}$ до $100\cdot10^{-6}$ включ.	0,15·С**	0,23·С	0,45·С
γ-ГХЦГ	От $3{,}0\cdot10^{-6}$ до $100\cdot10^{-6}$ включ.	0,15·С	0,23·С	0,45·С
п,п'-ДДЭ	От $10{,}0\cdot10^{-6}$ до $250\cdot10^{-6}$ включ.	0,15·С	0,23·С	0,45·С
п,п'-ДДД	От $20{,}0\cdot10^{-6}$ до $450\cdot10^{-6}$ включ.	0,15·С	0,23·С	0,45·С
п,п'-ДДТ	От $30{,}0\cdot10^{-6}$ до $700\cdot10^{-6}$ включ.	0,15·С	0,23·С	0,45·С
ПХБ (сумма изомеров)	От $50{,}0\cdot10^{-6}$ до $1000{,}0\cdot10^{-6}$ включ.	0,15·С	0,23·С	0,45·С

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

** Измеренное значение определяемого компонента.

Т а б л и ц а 4 – Диапазон измерений массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в осадках, значения предела повторяемости и предела воспроизводимости

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений, r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости для двух результатов измерений R, мг/дм^3
α-ГХЦГ	От $3{,}0\cdot10^{-6}$ до $100\cdot10^{-6}$ включ.	0,42·С	0,64·С
γ-ГХЦГ	От $3{,}0\cdot10^{-6}$ до $100\cdot10^{-6}$ включ.	0,42·С	0,64·С
п,п'-ДДЭ	От $10{,}0\cdot10^{-6}$ до $250\cdot10^{-6}$ включ.	0,42·С	0,64·С
п,п'-ДДД	От $20{,}0\cdot10^{-6}$ до $450\cdot10^{-6}$ включ.	0,42·С	0,64·С
п,п'-ДДТ	От $30{,}0\cdot10^{-6}$ до $700\cdot10^{-6}$ включ.	0,42·С	0,64·С
ПХБ (сумма изомеров)	От $50{,}0\cdot10^{-6}$ до $1000{,}0\cdot10^{-6}$ включ.	0,42·С	0,64·С

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, оборудование, материалы, реактивы

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений:

- газовый хроматограф (ГХ), поверенный по ГОСТ Р 8.485 с автоматизированным программным управлением и обеспечением на базе персонального компьютера с ОС MS Windows, оснащенный детектором электронного захвата (ДЭЗ), насадочными стеклянными колонками длиной от 1,0 до 2,0 м, внутренним диаметром 3 мм, например, модернизированная серия ГХ «Цвет-550М» с блоком управления и связи БУС-02, блоком преобразования и контроля расхода газа-носителя БПР-04, программой сбора и обработки хроматографических данных «Цвет Аналитик», или новая серия ГХ «Цвет-800», с программным управлением «Цвет–Аналитик», или новая серия ГХ «Кристаллюкс 4000М» с программным управлением «Net-

Chrom», или любой другой современный отечественный или зарубежный ГХ с аналогичными характеристиками и комплектацией;

- микрошприцы типа «Hamilton» вместимостью (5,00±0,05) мм^3 и (или) (10,0±0,1) мм^3;

- весы специального класса точности по ГОСТ Р 53228–2008 с наибольшим диапазоном взвешивания 210 г и пределами допускаемой 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;

- автоматический самопишущий потенциометр КСП-4 со шкалой регистрации 0–10 мВ, пределом допустимой погрешности измерения ±0,5% по ГОСТ 12997–76;

- 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 атмосферного воздуха в помещении:

а) в диапазоне относительной влажности от 20% до 90% включ. и температуре по «сухому» термометру от 5 °С до 40 °С включ. – ±(5-7) %,

б) в диапазоне температуры от 15 °С до 40 °С включ. – ±2;

- 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, 50, 100, 250 $см^3$ по ГОСТ 1770–74;

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

- государственный стандартный образец состава 4,4'-ДДТ (п,п'-ДДТ), массовая доля (99,3±0,1) %, ГСО 7379–97;

- государственный стандартный образец раствора 4,4'-ДДТ (п,п'-ДДТ), в изооктане, массовая концентрация (100±2) $мкг/см^3$, ГСО 7302–96;

- государственный стандартный образец состава 4,4'-ДДЭ (п,п'-ДДЭ), массовая доля (98,9±0,7) %, ГСО 8893–2007;

- государственный стандартный образец раствора 4,4'-ДДЭ (п,п'-ДДЭ) в изооктане, массовая концентрация (100±2) $мкг/см^3$, ГСО 7387–97;

- государственный стандартный образец состава 4,4'-ДДД (п,п'-ДДД), массовая доля (99,8±0,7) %, ГСО 8891–2007;

- государственный стандартный образец раствора 4,4'-ДДД (п,п'-ДДД) в изооктане, массовая концентрация (100±2) $мкг/см^3$, ГСО 7386–97;

- государственный стандартный образец состава α-ГХЦГ, массовая доля (98,8±0,6) %, ГСО 8888–2007;

- государственный стандартный образец раствора *α*-ГХЦГ в изооктане, массовая концентрация (100±2) $мкг/см^3$, ГСО 8542–2004;

- государственный стандартный образец состава *γ*-ГХЦГ, массовая доля (98,7±0,6) %, ГСО 8890–2007;

- государственный стандартный образец раствора *γ*-ГХЦГ в изооктане, массовая концентрация (100±2) $мкг/см^3$, ГСО 1855–91;

- государственный стандартный образец состава раствора Совола в н-гексане, массовая концентрация суммы тетра-, пента- и гексахлорбифенилов (ПХБ) (860,0±4,3) мкг/см^3, ГСО 7821–2000.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие вспомогательные устройства и оборудование:

- электроаспиратор – пробоотборная установка производительностью по расходу прокачки воздуха через фильтр ФП и слой адсорбента до 15 м^3/ч, аналогичный пример типичного устройства для отбора проб атмосферного воздуха приведен в 7.1.1 и 7.1.2 ГОСТ Р ИСО 12884–2007;

- баллон емкостью 40 дм^3 с сжатым азотом марки ОСЧ или ПНГ по ГОСТ 9293–74;

- редуктор кислородный БКО-50-4 по ТУ 3645–012–52205332–2012;

- колонки хроматографические насадочные – трубки из молибденового стекла длиной 1,0; 1,5 и 2,0 м, внутренним диаметром 3 мм с крепежной арматурой, включающей металлические гайки, муфты и графитовые конусные муфты с внутренним диаметром 6 мм;

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

- устройство лабораторное из стекла для перегонки растворителя, состоящее из круглодонной колбы, елочного дифлегматора с местом для размещения термометра и отводом для присоединения водяного холодильника;

- 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;

- 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;

- дистиллятор по ТУ 61–1–721–79;

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

- колбы конические исполнение 1 вместимостью 100 и 250 $см^3$ по ГОСТ 23932–90;

- колбы грушевидные исполнение 1 вместимостью 50 и 100 $см^3$ по ГОСТ 23932–90;

- стаканы исполнения 1 вместимостью 50, 100, 250, 400, 800 $см^3$ по ГОСТ 23932–79;

- стаканчики для взвешивания (бюксы) вместимостью 10, 25 $см^3$ по ГОСТ 23932–79;

- воронки стеклянные химические типа В диаметром от 50 до 80 мм по ГОСТ 23932–79;

- воронки типа ВД исполнения 3 вместимостью 100, 250, 500, 1000 и 2000 $см^3$ по ГОСТ 25336–82;

- воронки делительные вместимостью 25, 100, 500, 1000, 2000 $см^3$ по ГОСТ 23932–79;

- бутылки стеклянные бесцветные или темные под крышку с винтовой резьбой типа БВ-500 и БВ-1000, вместимостью на 500 и 1000 $дм^3$ по ГОСТ Р 51477–90;

- чашка выпарительная номинальной вместимостью 25 и 50 $см^3$ по ГОСТ 9147–80;

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

- магнитная мешалка типа ММ–3;

- штатив лабораторный с набором лапок и колец;

- автоматический или ручной осадкосборник (типовой);

- 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:

- твердый адсорбент – силохром С 120 зернением 0,3-0,5 мм по ТУ 6–09–17–48–82 или силипор 300 зернение 0,2-0,3 мм производитель «HEMAPOL»;

- фильтр марки АФА-ХП-20 по ТУ 95.7181–76;

- н-гексан марки ч. по ТУ 2631–00–05807999–98;

- 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;

- калия гидроокись марки х.ч. по ГОСТ 24363–80;

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

- калий двухромовокислый по ГОСТ 4220–75;

- хроматон N-AW-DMCS зернением 0,125-0,160 мм или 0,16-0,20 мм с 5% SE-30, производитель «LACHEMA/CHEMAPOL»;

- хроматон N-AW-DMCS зернением 0,125-0,160 мм или 0,16-0,20 мм с 5% XE-60, производитель «LACHEMA/CHEMAPOL»;

- хроматон N-Super зернением 0,125-0,160 мм или 0,160-0,200 мм с 3% OV-210, производитель «LACHEMA/CHEMAPOL»;

- хроматон N-Super зернением 0,125-0,160 мм или 0,160-0,200 мм с 3% OV-1 (OV-101), производитель «LACHEMA/CHEMAPOL»;

- 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 «LACHEMA»;

- 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;

- синтетическое моющее средство (бесфосфатное);

- калька бумажная рулонная и бумажные пакеты.

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 1-4.

5 Метод измерений

Метод измерения низких массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ основан на извлечении их из проб атмосферного воздуха и осадков органическим растворителем – перегнанным н-гексаном (гексан), последующей очистке и концентрировании экстрактов, химическом отделении компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ реакцией щелочного дегидрохлорирования и измерении содержания определяемых компонентов в очищенных экстрактах методом газожидкостной хроматографии на газовом хроматографе с электронно-захватным детектированием.

Для отбора среднесуточных проб атмосферного воздуха применяется метод принудительной прокачки через последовательно установленные тонковолокнистый фильтр АФА-ХП-20 и твердый широкопористый адсорбент – силохром С 120 или силипор 300, которые обеспечивают поглощение (улавливание) аэрозольной и парогазовой фракции соответственно с эффективностью не менее 90% при скорости прокачки атмосферного воздуха от 5,0 до 6,0 $м^3$/ч [3].

Для отбора проб атмосферного воздуха используется

электроаспиратор. Для отбора проб осадков применяется ручной или автоматический осадкосборник, устанавливаемые на площадке станции КФМ.

6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

6.1 Безопасность труда при измерении массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в пробах атмосферного воздуха и осадков обеспечивается выполнением требований и правил по технике безопасности при производстве наблюдений и лабораторных работ на сети Росгидромета [4], требований эксплуатации электроустановок в соответствии с правилами [5] при работе с электрическими установками, рассчитанными на напряжение питания 220/380 В по ГОСТ Р 12.1.019.

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

6.3 Оператор должен пройти инструктаж по технике безопасности при работе в химической лаборатории согласно ПНД Ф 12.13.1, касающиеся правил и мер предосторожности при работе с сжатыми газами, электроприборами, токсичными летучими веществами, соблюдать правила по технике безопасности, указанные в инструкции по эксплуатации газового хроматографа.

6.4 Мероприятия по обеспечению охраны окружающей среды от загрязнения сводятся к утилизации всех жидких и твердых отходов, образующихся при проведении анализов проб. Жидкие отходы – отработанные растворители собираются раздельно в стеклянные бутыли с пробками, затем по мере накопления подвергаются очистке и повторно используются в работе. Жидкие отходы временно хранятся либо в вытяжном шкафу, либо в металлическом сейфе, расположенном на

территории предприятия. Утилизация остатков жидких проб проводится путем их 10-кратного разбавления водопроводной водой и слива в канализацию одновременно с потоком водопроводной воды.

Твердые нетоксичные отходы - отработанные адсорбенты, фильтры утилизируются как твердые бытовые отходы.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке результатов допускают инженеров или техников, имеющих химическое образование, навыки работы в химической лаборатории и работы на газовом хроматографе, владеющих компьютерной техникой, ознакомленных с техникой безопасности при работе в химической лаборатории. К практической работе допускается операторы, прошедшие обучение работы на газовом хроматографе с программным управлением и уложившиеся в процессе тренировки в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности измерений.

8 Требования к условиям измерений

8.1 При выполнении измерений следует соблюдать 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 Требования к отбору проб

9.1 Отбор проб атмосферного воздуха

9.1.1 Для получения значения среднесуточной массовой концентрации компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в атмосферном воздухе отбор проб воздуха осуществляют путем принудительной вентиляции атмосферного воздуха в течение суток через фильтр АФА-ХП-20 и непосредственно расположенный за ним слой твердого адсорбента: силохрома С 120 или силипора С 300 электроаспиратором, обеспечивающим расход воздуха около 6,0 $м^3$/ч (устройство описано в ГОСТ Р ИСО 12884 и РД 52.04.186 часть III, подраздел 3.1). Объем пробы атмосферного воздуха измеряют газовым счетчиком ВК–G 25 с погрешностью по паспорту ±1,5 %. Проскок атмосферных аэрозолей и парогазовой фракции, содержащих компоненты ХОП и изомеров ПХБ, через фильтр и адсорбент не превышает 10 % при линейной скорости потока воздуха около 1,7 м/с [3].

9.1.2 Для отбора проб атмосферного воздуха элетроаспиратор размещают на открытой площадке полигона таким образом, чтобы входное отверстие находилось на высоте от 1,7 до 2 м от поверхности земли и было ориентировано вертикально вверх. Электроаспиратор должен содержать в комплекте фильтродержатель с кассетой для твердого адсорбента, размещаемой в воздуховоде за фильтром. Внутренний диаметр кассеты 50 мм, высота не менее 30 мм. Диаметр фильтродержателя 60 мм. Над фильтродержателем установлен колпак, предохраняющий фильтр от атмосферных осадков. Перед установкой пробоотборных материалов, все соприкасающиеся с ними поверхности

тщательно протереть спиртом или гексаном. В кассету засыпают 20 $см^3$ адсорбента, устанавливают сверху сеточку и фильтр АФА-ХП-20, проложенный тефлоновыми прокладками. Закрепляют фильтр в фильтродержателе зажимами и устанавливают предохранительный колпак. Электроаспиратор готов к работе.

9.1.3 Процедура отбора проб атмосферного воздуха следующая: включают электроаспиратор и устанавливают скорость прокачки воздуха от 5 до 6 $м^3$/ч (от 80 до 100 $дм^3$/мин). Обычно используется суточный отбор при прокачке от 120 до 140 $м^3$ атмосферного воздуха. Допускается отбор проб в течение до трех суток, при этом прокачивается до 400 $м^3$ воздуха.

По окончании отбора выключают электроаспиратор, снимают фильтродержатель, предварительно откинув защитный колпак, и с помощью пинцета вынимают экспонированный фильтр. Фильтр складывают пополам экспонированной стороной внутрь и упаковывают в подготовленный пакет из кальки, после чего упаковывают в обычный бумажный пакет или конверт. Адсорбент высыпают из кассеты на чистый лист кальки и пересыпают в приготовленный стеклянный флакон с завинчивающей крышкой и этикеткой. Флакон также помещают в упаковочный пакет или конверт.

9.1.4 На упаковочном пакете (конверте) с пробой атмосферного воздуха должно быть указано:

а) дата отбора и время непрерывного отбора пробы;

б) объемная скорость прокачки атмосферного воздуха и прокаченный через фильтр АФА-ХП-20 и адсорбент, объем воздуха;

в) основные метеоданные – средняя температура атмосферного воздуха и атмосферное давление, наличие и вид осадков, необычные природные явления (например, буря, пурга и т.п.).

9.1.5 До пересылки в лабораторию пробы хранятся в стабильных

температурных условиях при нормальной влажности. Предпочтительно хранить пробы в холодильнике, упаковав экспонированные фильтры и адсорбенты раздельно в стеклянную или металлическую тару с плотно закрытыми крышками.

Срок хранения экспонированных материалов (проб) составляет не более 6 мес.

9.2 Отбор проб атмосферных осадков

9.2.1 Чистый осадкосборник (автоматический или ручной), снабженный цилиндрическим сосудом с крышкой из стекла или другого инертного материала и высотой стенок не менее 300 мм, устанавливают на наблюдательной площадке станции КФМ таким образом, чтобы приемная поверхность сосуда находилась на высоте от 1,5 до 1,7 м над подстилающей поверхностью. При выпадении жидких осадков крышка сосуда должна быть открытой, а в случае их отсутствия – закрытой. Для ручного осадкосборника допускается оставлять приемную поверхность сосуда всегда открытой, но при этом в случае отсутствия жидких осадков она не реже одного раза в сутки промывается дистиллированной водой.

9.2.2 Суммарные декадные (месячные) пробы осадков переносят в стеклянную бутыль с этикеткой и консервируют гексаном из расчета 20 $см^3$ гексана на 1 $дм^3$ пробы воды.

Твердые осадки (снег, лед) переводят в жидкое состояние в закрытом пробоотборнике при комнатной температуре без использования нагрева, а затем также консервируют. Необходимый для проведения химического анализа объем пробы составляет не менее 1 $дм^3$. Законсервированные осадки хранят в затемненном месте или в холодильнике при температуре не выше 10 °С и не ниже 0 °С.

Срок хранения законсервированных осадков – не более 3 мес.

9.2.3 На этикетке бутыли с пробой осадков указывают тип осадкосборника (автоматический или ручной), дату и время отбора,

продолжительность жидких или твердых осадков (атмосферных выпадений).

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Очистка растворителей

Растворитель (гексан), используемый в процессе анализа, в случае присутствия в нем посторонних мешающих примесей (проверяют по «холостому» измерению на газовом хроматографе) необходимо предварительно очистить (перегнать) один или более раз на установке для перегонки растворителей.

Подготовленный к работе гексан при «холостом» хроматографическом анализе не должен содержать пики мешающих примесей на уровне выше пределов измерения определяемых компонентов ХОП и сумма изомеров ПХБ.

10.2 Очистка материалов

Предварительную очистку используемых адсорбентов производят прокаливанием их в муфельной печи при температуре от 300 °С до 400 °С в течение 6 ч.

Фильтры АФА-ХП-20 очищают гексаном в аппарате для встряхивания АВУ-6-С в течение времени не менее от 6 ч до 8 ч.

Стекловату и обычную вату очищают вручную последовательной экстракцией гексаном и ацетоном.

Все очищенные реактивы хранятся в склянках с притертыми пробками, с наклеенными этикетками.

10.3 Очистка лабораторной посуды

Вся необходимая для проведения аналитических работ посуда

должна быть вымыта с использованием синтетических моющих средств для мытья химической посуды (безфосфатное). Далее посуду тщательно промывают водопроводной водой и ополаскивают дистиллированной водой. Мерные колбы для приготовления стандартных и рабочих растворов предварительно обрабатывают хромовой смесью, которую готовят растворением от 20 г до 30 г тонкоизмельченного двухромовокислого калия в 1 $дм^3$ концентрированной серной кислоты. Посуду высушивают в сушильном шкафу при температуре около 180 °С в течение 6 ч. Перед использованием посуду дважды ополаскивают небольшим количеством растворителя (гексаном, спиртом этиловым).

10.4 Хранение проб, экстрактов проб, материалов и реактивов

Все пробы, экстракты, реактивы и материалы хранятся в склянках с притертыми пробками, с наклеенными этикетками.

Пробы (экспонированные фильтры, адсорбенты, жидкие осадки), а также экстракты проб хранят в холодильнике при температуре не выше 10 °С. Срок хранения экспонированных проб атмосферного воздуха – не более 6 мес. Срок хранения осадков – не более 3 мес. Приготовленный (прокаленный) силохром С 120 и (или) силипор 300 хранят не более полугода. Гексановые растворы компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ хранят в холодильнике при температуре не выше 10 °С.

Стандартные растворы аттестованных смесей компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ с массовой концентрацией от 100 $мкг/см^3$ до 200 $мкг/см^3$ хранят не более года. Стандартные растворы аттестованных смесей компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ с массовой концентрацией от 0,2 $мкг/см^3$ до 10 $мкг/см^3$ хранят в холодильнике не более 6 мес.

10.5 Подготовка проб атмосферного воздуха и осадков

10.5.1 Экстракция компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ

Экспонированные фильтр и адсорбент помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ гексана и встряхивают в течение 1 ч. После чего гексан сливают в круглодонную колбу вместимостью 250 $см^3$ для последующего концентрирования. Операцию повторяют трижды. Собранный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе до объема около 2 $см^3$ или 3 $см^3$.

В некоторых случаях, когда имеется необходимость в раздельном определении массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в аэрозольной и паровой фазах единой пробы атмосферного воздуха, экстракцию фильтра и адсорбента проводят раздельно с использованием отдельных колб.

Пробу жидких осадков объемом 1 $дм^3$ или 2 $дм^3$ переносят в соответствующую делительную воронку вместимостью 1 $дм^3$ или 2 $дм^3$, бутыль, в которой находилась проба, обмывают 50 $см^3$ гексана и присоединяют к пробе в делительной воронке. Встряхивают воронку в течение 15 мин, затем жидкостям дают расслоиться. В случае образования эмульсии, ее устраняют путем добавления 5 $см^3$ этилового спирта. Нижний водный слой сливают в бутыль и подвергают повторной экстракции. Верхний гексановый слой переносят в колбу вместимостью 100 $см^3$ или 250 $см^3$ через воронку с безводным сульфатом натрия. В конечном счете, все гексановые экстракты объединяют и фильтруют через слой прокаленного сульфата натрия.

10.5.2 Концентрирование экстрактов проб

Концентрирование экстрактов проб производят на ротационном вакуумном испарителе. Круглодонную колбу вместимостью 250 $см^3$ с экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и помещают на водяную баню. Температура бани составляет 40 °С. К ротационному испарителю подключают воздушный компрессор, работающий на разрежение, и постепенно концентрируют экстракт под

разрежением в течение от 10 мин до 15 мин до уменьшения объема экстракта в колбе от 5 $см^3$ до 10 $см^3$.

Сконцентрированный экстракт переносят в грушевидную колбу вместимостью 50 $см^3$ или 100 $см^3$, колбу обмывают гексаном 2-3 раза и переносят смыв в ту же колбу. Дополнительное упаривание на ротационном вакуумном испарителе до объема от 2 $см^3$ до 3 $см^3$ производят на водяной бане при температуре около 40 °С под вакуумом или в токе азота.

10.5.3 Очистка экстрактов проб

Экстракты проб атмосферного воздуха, как правило, очистки не требуют. Экстракты проб осадков, а в отдельных случаях и проб атмосферного воздуха очищают от со экстрагировавшихся примесей концентрированной серной кислотой. Для этого сконцентрированный экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 25 $см^3$, добавляют от 5 $см^3$ до 7 $см^3$ серной кислоты, содержимое осторожно встряхивают в течение от 5 мин до 10 мин, периодически открывая пробку воронки. После разделения слоев обработанную серную кислоту сливают, и очистку гексанового экстракта повторяют несколько раз до получения бесцветного слоя серной кислоты. Для удаления следов серной кислоты из гексанового экстракта его дважды нейтрализуют разбавленным раствором углекислого кислого натрия (соды), добавляя по 2 $см^3$ на пробу, и затем промывают очищенной дистиллированной водой до получения нейтральной реакции промывных вод. Очищенный экстракт сушат фильтрованием через слой безводного сульфата натрия (около 3-4 г помещают в воронку диаметром 4 см на подложку из обезжиренной ваты). После фильтрации слой осушителя промывают 2 раза по 5 $см^3$ гексана. Такими же порциями гексана обмывают стенки делительной воронки. Высушенный экстракт собирают в колбу и упаривают на ротационном вакуумном испарителе до объема от 2 $см^3$ до 3 $см^3$.

10.5.4 Дегидрохлорирование экстракта

Для предварительного отделения компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ очищенный упаренный гексановый экстракт делят пополам. Одну часть экстракта анализируют на газовом хроматографе для определения массовой концентрации компонентов ХОП, вторую часть экстракта подвергают щелочному дегидрохлорированию, после чего анализируют на газовом хроматографе для определения массовой концентрации суммы изомеров ПХБ.

Реакцию щелочного дегидрохлорирования проводят в следующей последовательности: в коническую колбу вместимостью от 25 до 50 $см^3$ помещают аликвоту гексанового экстракта и добавляют туда 0,5 г плавленого едкого калия (5 таблеток) и 2 $см^3$ этилового спирта – ректификата. Смесь нагревают в конической колбе с обратным холодильником с перемешиванием на магнитной мешалке при температуре от 50 °С до 55 °С в течение 30 мин. После охлаждения смеси до комнатной температуры все содержимое колбы переносят в делительную воронку вместимостью 25 $см^3$, добавляют туда 5 $см^3$ дистиллированной воды для разрушения двухфазной системы и осторожно перемешивают движением вверх-вниз. Разделяют органическую и водную фазы путем сбора их в отдельные колбы. Водноспиртовую фазу повторно экстрагируют 3 $см^3$ гексана. Гексановые экстракты объединяют и нейтрализуют дважды в другой воронке с добавлением однопроцентного раствора серной кислоты, промывают экстракт дистиллированной водой по 3 $см^3$ до получения нейтральной реакции промывных вод и сушат экстракт фильтрованием через слой безводного сульфата натрия (5 г). Промывают сульфат натрия повторно 3 $см^3$ гексана, экстракты объединяют и упаривают на ротационном вакуумном испарителе до объема от 1 $см^3$ до 2 $см^3$.

10.6 Приготовление стандартных растворов аттестованных смесей и образцов для контроля

Приготовление стандартных растворов аттестованных смесей (АС) компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ и образцов для контроля (ОК) проводят с использованием ГСО в соответствии с методикой, изложенной в приложении А.

10.7 Подготовка газового хроматографа к работе

10.7.1 Монтаж, настройка и проверка работоспособности газового хроматографа с ДЭЗ (например, модернизированного газового хроматографа «Цвет-550М»), заполнение и кондиционирование хроматографической стеклянной насадочной колонки (колонка) производится в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Стеклянную колонку длиной от 1 до 2 м, внутренним диаметром 3 мм предварительно промывают спиртом этиловым, просушивают в сушильном шкафу при температуре от 80 °С до 100 °С в течение 30 мин, затем охлаждают до комнатной температуры. Выходной конец колонки заглушают тампоном из очищенной стекловаты и заполняют ее смешенным хроматографическим сорбентом под вакуумом до достижения максимально возможной плотности набивки. После окончания набивки входной конец колонки также заглушают тампоном из стекловаты.

10.7.2 Кондиционирование (продувку) колонки производят в термостате аналитического блока газового хроматографа потоком газа-носителя путем постепенного повышения температуры. Следует иметь ввиду, что при кондиционировании колонки ее выход должен быть отсоединен от ДЭЗ, начальная температура колонки – от 60 °С до 70 °С поддерживается в течение от 1,0 до 1,5 ч, а затем производят постепенное и равномерное повышение температуры до 200°С в течение от 4 до 6 ч, после чего колонку охлаждают, свободный конец

подсоединяют к ДЭЗ и вся газовая система вновь продувается газом-носителем (азотом) при рабочей температуре 180 °С в течение от 2 до 3 ч.

10.7.3 Перед выполнением измерений массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в экстрактах проб атмосферного воздуха и осадков, в заданных условиях измерений необходимо провести градуировку газового хроматографа с помощью стандартных растворов аттестованных смесей, приготовленных в соответствии с таблицей А.1 (приложение А), т.е. установить нижний и верхний пределы измерения концентраций определяемых веществ в хроматографируемом объеме экстракта (4 мм^3) в области линейного диапазона детектирования. Для этого по результатам измерений строят графики зависимости между высотой или площадью пика для каждого компонента и его массовой концентрацией в аттестованной смеси. Линейность измерений (допустимое отклонение от прямолинейной зависимости – менее 5%) должна сохраняться в диапазоне концентраций для α-ГХЦГ и γ-ГХЦГ – от 0,005 до 0,5 мкг/см^3; для п,п'-ДДТ, п,п'-ДДД и п,п' ДДЭ – от 0,01 до 1 мкг/см^3, для изомеров ПХБ – от 0,05 до 5 мкг/см^3.

11 Порядок выполнение измерений

11.1 Установление условий (режима) хроматографического анализа экстрактов проб

Установление условий (режима) анализа экстрактов проб проводят при соблюдении следующих параметров хроматографического разделения компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ:

а) стеклянная колонка длиной от 1,0 до 2,0 м, внутренним диаметром 3 мм, заполнена смесью сорбентов – хроматон N-супер

зернением от 0,125 до 0,160 мм или от 0,160 до 0,200 мм с 3 % OV-101 (или OV-1) и хроматон N-супер зернением от 0,125 до 160 мм или от 0,160 до 0,200 мм с 3 % OV-210, взятых в соотношении по объему 60:40 (указанные сорбенты могут быть заменены на хроматон N-AW DMCS с 5 % SE-30 и хроматон N-AW DMCS с 5 % XE-60 соответственно);

б) температура колонки – от 160 °С до 180 °С;

в) температура ДЭЗ – от 250 °С до 300 °С;

г) температура испарителя – от 200 °С до 220 °С;

д) расход газа-носителя (азота) на входе в колонку – от 40 до 60 $см^3$/мин;

е) рабочая шкала электрометра – 10^{10} Ом, делитель от 4 до 128;

ж) скорость протяжки ленты самописца КСП-4 при регистрации выходного сигнала детектора – 240 мм/ч;

з) объем хроматографируемой пробы – от 4 до 6 $мм^3$.

11.2 Регистрация сигнала детектирования

Аналоговый сигнал ДЭЗ регистрируется автоматическим самописцем КСП-4 в виде пика. Для получения достоверного результата измерения каждая исследуемая проба хроматографируется два раза. При расчетах пользуются величиной высоты или площади пика, являющейся средним арифметическим из двух измерений.

В случаях, если высота пика измеряемого компонента на наиболее чувствительной рабочей шкале менее 5 мм, то проводят дополнительное упаривание экстракта пробы до объема не менее 0,5 $см^3$ и наоборот, если высота пика на самой грубой рабочей шкале более 250 мм, то экстракт пробы разбавляют гексаном.

Форма журнала регистрации результатов измерений массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в пробах атмосферного воздуха и атмосферных осадков приведена в приложение Б.

11.3 Идентификация компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ

Идентификацию компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ проводят по характеристикам удерживания при анализах проб стандартных растворов аттестованных смесей компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ. Абсолютное и относительное время удерживания пика компонентов ХОП и изомеров ПХБ представлены в приложении В. Примеры хроматограмм стандартных растворов АС компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ приведены на рисунках В.1 и В.2 (приложение В) соответственно.

11.4 Порядок создания алгоритма метода измерений при работе на модернизированном газовом хроматографе «Цвет-550 М» с программным управлением и обеспечением «Цвет–Аналитик»

11.4.1 Алгоритм (параметры) создания метода измерений массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ включает настройку газового хроматографа и его программного обеспечения на поддержание в автоматическом режиме выбранных оптимальных условий анализа проб экстрактов в соответствии с 11.1 и установление градуировочной характеристики метода по результатам обработки данных измерений стандартного раствора АС в линейном диапазоне, обеспечивающего расчет и представление конечных результатов измерений массовых концентраций компонентов ХОП и изомеров ПХБ в хроматографируемой пробе.

11.4.2 Работа с системой «Цвет–Аналитик», версия 1.3 осуществляется в соответствии с руководством пользователя [6] и начинается с установки номера последовательного порта, к которому подключен газовый хроматограф (закладка в меню «Настройка/Портов») и задания режимов работы хроматографа на закладе «Прибор». В

соответствующих полях задают температуру колонки – 180 °С (изотермическая), температуру испарителя – 200 °С, температуру ДЭЗ – 250 °С, расход газа-носителя (азота) на входе – 60 $см^3$/мин, время одного цикла анализа – 2000 с. Остальные поля закладки «Прибор» не заполняются. Для сохранения установленных параметров анализа выполняют команду «Сохранить режим» в системе меню «Файл», либо через панель инструментов. После выбора данной команды появится окно диалога, в котором необходимо ввести имя режима анализа и нажать кнопку «Сохранить».

11.4.3 Метод измерения создается на основании типичной хроматограммы стандартного раствора АС компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ. Для задания параметров, необходимых при проведении качественного и количественного анализа исследуемых проб экстрактов, служит закладка «Метод», первым этапом которого (метода) является выбор параметров обнаружения пиков на закладе «Обнаружение». Для автоматического заполнения таблицы обнаружения в меню «Настройка/Настройка параметров/Обнаружение» следует включить функцию «Добавить параметры в таблицу Обнаружение метода», установив галочку и нажав кнопку «ОК». Параметры обнаружения заносятся в соответствующую таблицу по мере разметки хроматограммы стандартной аттестованной смеси на закладке «Хроматограмма». Разметка осуществляется при помощи команды «Определить как пик», если необходимо учитывать только определяемые пики компонентов в составе полной хроматограммы анализируемой смеси. Для разметки таких пиков следует графическими указателями выделить зону поиска пика на хроматограмме, распахнуть пик с помощью команды панели «Масштабирование» и выполнить команду «Определить как пик» нажатием данной кнопки. Площадь, высота, полуширина и время удерживание пика будут занесены в таблицу «Пики» и в таблице обнаружения появится строка, соответствующая этому пику.

Аналогичным образом размечают все определяемые пики. Завершив разметку пиков, редактируют таблицу на закладке «Пики», приписывая каждому размеченному пику свое название и концентрацию в аттестованной стандартной смеси.

11.4.4 Последующая процедура создание метода состоит в заполнении таблицы шаблона, который будет автоматически использоваться для идентификации компонентов анализируемого экстракта пробы и расчета градуировочных коэффициентов, применяемых при расчетах массовых концентраций определяемых компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в экстрактах рабочих проб. Для автоматического заполнения таблицы метода «Шаблон» необходимо открыть закладку «Пики», щелкнуть на этой таблице правой кнопкой мыши и выбрать в выпадающем меню команду «Добавить все шаблон». В этом случае вся таблица параметром пика переносится в шаблон метода.

11.4.5 Для выбора метода градуировки и метода расчета концентраций служит закладка «Окно Метод/Расчет» (таблица).

По данной методике анализа расчет концентрации будет осуществляться методом абсолютной градуировки (калибровка по одной точке) по площадям пиков без учета коэффициентов относительной чувствительности. В соответствии с этим на закладке указанной таблицы отмечаются необходимые опции.

На закладке «Шаблон» при нажатии кнопки «Рассчитать» будут определены значения градуировочных коэффициентов для расчета концентраций определяемых компонентов.

На закладке «Автообработка» действия по запуску метода отмечаются галочками позиций: фильтрация выбросов, запуск обнаружения, сверстка с шаблоном, расчет концентрации, печать отчета и запуск метода по концу анализа.

11.4.6 Созданный таким образом метод сохраняется под своим именем на закладке меню «Файл/сохранить метод». В окне диалога после ввода имени метода в поле «Имя файла» выполняется команда «Сохранить». Эти операции сохранения метода повторяются, если в данный метод вносятся какие-либо изменения исходных параметров.

Для использования созданного метода его необходимо каждый раз перед началом работы активировать (загрузить). Для этого выбирается команда главного меню «Файл/загрузить метод». В окне диалога после ввода имени метода в поле «Имя файла» выполняется команда «Открыть».

11.4.7 Сохранение заданных параметров градуировочной характеристики метода проверяется периодически перед началом выполнения измерений каждой новой партии экстрактов проб или спустя от 3 до 5 дней с момента их создания путем анализа ранее используемого стандартного раствора АС компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ.

В случае получения отклонения результата измерений по одному или нескольким компонентам от установленных в таблицах 1, 3 раздела 3 значений повторяемости и воспроизводимости измерений, выполняется реградуировка метода измерений в соответствии 11.4.3–11.4.6.

12 Вычисление результатов измерений

12.1 В общем виде расчет массовой концентрации определяемого компонента ХОП C_i и суммы изомеров ПХБ $C_{ПХБ}$ в пробах атмосферного воздуха, мг/м^3 и в пробах осадков, мг/дм^3 проводят методом внешнего стандарта с абсолютной градуировкой по высотам или площадям соответствующих пиков на хроматограмме, компонентов, идентифицированных по времени удерживания.

Вычисления выполняют по формулам

$$C_i = \frac{V_{ст} \cdot C_{i\,ст} \cdot h_{i\,пр} \cdot V_{экстр} \cdot R_1}{V_{пр} \cdot h_{i\,ст} \cdot V_o(V) \cdot K_i \cdot R_2} \cdot 10^{-6}, \quad (1)$$

$$C_{ПХБ} = \frac{V_{ст} \cdot C_{ПХБ\,ст} \cdot h_{ПХБ\,пр} \cdot V_{экстр} \cdot R_1}{V_{пр} \cdot h_{ПХБ\,ст} \cdot V_o(V) \cdot K_{ПХБ} \cdot R_2} \cdot 10^{-6}, \quad (2)$$

где $V_{ст}$ и $V_{пр}$ - объемы введенного стандартного раствора АС и анализируемого экстракта пробы, соответственно, мм^3;

$C_{iст}$ и $C_{ПХБст}$ – измеренная массовая концентрация i-го компонента ХОП и суммы изомеров ПХБ в стандартных растворах АС, соответственно, нг/см^3;

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

$h_{iпр}$, $h_{ПХБпр}$, $h_{iст}$, $h_{ПХБст}$ – значения высот или площадей пиков i-го компонента ХОП, суммы высот или площадей пиков суммы изомеров ПХБ, измеренных при анализах экстракта пробы и стандартного раствора АС, соответственно, мм или мм^2;

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

K_i и $K_{ПХБ}$ – коэффициенты для *i*-го компонента ХОП и суммы изомеров ПХБ, учитывающие неконтролируемые потери вещества при отборе, хранении законсервированных проб и анализах экстрактов проб (K_i и $K_{ПХБ}$ = 0,8 для проб атмосферного воздуха и K_i и $K_{ПХБ}$ = 0,7 для проб атмосферных осадков);

10^{-6} – переходной множитель для перевода единиц из нг в мг;

V – объем пробы атмосферных осадков, дм^3;

V_o – объем отобранной пробы атмосферного воздуха, приведенный к нормальным условиям, м^3.

$$V_o = 0{,}358 \frac{P \cdot V_{возд}}{273 + t_{ср}}, \quad (3)$$

где $V_{возд}$ - объем пробы атмосферного воздуха, измеренный при отборе, м^3;

P – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт.ст.;

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

12.2 В случае одновременного присутствия в анализируемых пробах компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ, очищенный экстракт пробы делят пополам, одна часть из которого подвергается реакции щелочного дегидрохлорирования.

Массовые концентрации компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ рассчитывают по результатам анализа (хроматограммам), полученным до и после дегидрохлорирования соответственно. Вычисления проводят по формулам (1) и (2) с учетом возможного взаимного перекрывания некоторых пиков суммы изомеров ПХБ с пиками компонентов ХОП, используя метод вычитания.

Аналогичным образом вычисляют массовые концентрации компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в «холостых» пробах и полученные значения концентраций вычитают из соответствующих концентраций в анализируемых пробах.

Запись результатов расчета производится в журнале регистрации результатов измерений массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в пробах атмосферного воздуха и осадков по форме, приведенной в приложение Б.

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результаты измерений массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в пробах атмосферного воздуха и атмосферных осадков оформляют в документах, предусматривающих их использование, в соответствии с МИ 1317, ПМГ 96 и представляют в виде

$$C_{i воздо} = C_{i пр} \pm \Delta\ (P=0,95),\ \text{и}\ \ C_{ПХБ воздо} = C_{ПХБ пр} \pm \Delta\ (P=0,95), \qquad (4а)$$

$$C_{iосад} = C_{iпр} \pm \Delta\ (P=0,95),\ и\ C_{ПХБосад} = C_{ПХБпр} \pm \Delta\ (P=0,95), \quad (4б)$$

где $C_{iвозд}$, $C_{iосад}$ и $C_{ПХБвозд}$, $C_{ПХБосад}$ – массовая концентрация определяемого компонента ХОП и суммы изомеров ПХБ в атмосферном воздухе и осадках, рассчитанная по формулам (1), (2), соответственно мг/м^3 и мг/дм^3;

$C_{iпр}$ и $C_{ПХБпр}$ – измеренная массовая концентрация определяемого компонента ХОП и суммы изомеров ПХБ в пробах атмосферного воздуха и осадков, соответственно мг/м^3 и мг/дм^3;

$\pm\Delta$ – границы характеристики погрешности методики измерений, соответствующее результату измерений по методике (показатель точности), мг/м^3 и мг/дм^3, которые приведены в таблицах 1 и 3.

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

14 Контроль погрешности результатов измерений

14.1 Общие положения

Точность и воспроизводимость окончательных результатов измерений определяют суммой погрешностей, которые могут быть допущены на отдельных стадиях проведения анализа. Поэтому каждую стадию подкрепляют соответствующими условиями по обеспечению точности, воспроизводимости и контролю качества измерений.

14.2 Контроль качества измерений на стадии отбора проб

Точность измерения прокаченного объема воздуха при отборе атмосферного воздуха обеспечивают инструментальными методами пробоотбора. Погрешность измеряемой массовой концентрации вещества в воздухе определяют точностью измерения объема

прокачиваемого воздуха. В конструкции электроаспиратора должна быть предусмотрена возможность эффективного контроля как времени пробоотбора, так и количества прокаченного объема воздуха. Роль измерителя расхода выполняет газовый счетчик ВК–G 25. Погрешность измерения расхода составляет 1,5 %.

На станции КФМ должны вестись рабочие журналы отбора проб. К каждой отобранной пробе прикладывают заполненную ведомость, составленную в произвольной форме, в которую записывают показания газового счетчика и время начала и конца отбора.

Для контроля проскока на фильтре через каждые 20-30 проб (берут два фильтра из партии фильтров, упакованных по 50 шт.), фильтродержатель снаряжают двумя фильтрами последовательно, один под другим. Второй фильтр устанавливают за адсорбентом. При этом внешний фильтр служит для получения информации о чистоте воздуха, второй фильтр используют для контроля проскока мельчайших аэрозолей. Все «холостые» отмечают в рабочем журнале отбора проб на станции КФМ.

Пробы атмосферных осадков должны быть обязательно законсервированы гексаном в расчете 20 $см^3$ на 1 $дм^3$ воды.

Таким образом, описанные процедуры обеспечивают эффективный контроль качества получаемой информации и своевременное принятие мер при нарушении этих требований.

14.3 Контроль качества измерений на стадии подготовки проб

Качество данных при подготовке проб определяется, с одной стороны, чистотой используемой посуды и материалов, с другой стороны – качеством проведенных процедур. Для контроля чистоты используемых материалов, реактивов и посуды делают лабораторные «холостые» пробы. Отбор и анализ «холостых» проб адсорбента и фильтров

проводят по одной на каждую партию пробоотборного материала и реактивов, но не реже, чем по одной на 40 проб.

В разделе 10 указаны методы очистки реактивов, материалов и посуды, призванные уменьшить химический фон и, соответственно, повысить достоверность измерений.

14.4 Контроль погрешности измерений на стадии проведения хроматографического анализа проб

14.4.1 На качество получаемых данных о массовых концентрациях определяемых компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в пробах атмосферного воздуха и осадков влияет ряд факторов, которые необходимо учитывать при проведении хроматографического анализа:

а) гексановые экстракты проб хранят в холодильнике, не более 30 суток во избежание химических превращений;

б) дозирующие инструменты (микрошприц, детали испарителя газового хроматографа) следует тщательно отмывать гексаном от компонентов предыдущей пробы и других загрязнений;

в) пики на хроматограмме должны быть четкими и не размытыми. В противном случае необходимо заменить резиновую прокладку в испарителе, удалить попавшие в колонку кусочки резины от старой прокладки, устранить образовавшиеся пустоты в колонке путем до уплотнения сорбента и добавки его до необходимой нормы.

14.4.2 Контроль характеристик погрешности измерения массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в пробах атмосферного воздуха и осадков проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р ИСО 5725-6, МИ 2881, РМГ 60, РМГ 61, РМГ 76, ПМГ 96.

14.4.3 Контроль характеристик погрешности включает оперативный (внутренний) контроль повторяемости (сходимости), воспроизводимости

(прецизионности) и точности результатов измерений. Внутренний контроль характеристик погрешности методики измерений проводит ведущий инженер, программу контроля и контрольные образцы готовит главный специалист лаборатории.

14.4.4 Образцами для проведения контроля характеристик погрешности измерений служат: экстракты рабочих проб атмосферного воздуха и осадков, выбранные для контроля повторяемости и воспроизводимости, а также стандартные растворы (АС), подготовленные в соответствии с таблицей А.1 (приложение А.1).

Для контроля точности методики измерений используют образцы для контроля (ОК), подготовленные в соответствии с таблицей А.2 (приложение А.2).

14.4.5 Контроль повторяемости (сходимости) и (или) воспроизводимости измерений проводят по величине среднего квадратического отклонения (СКО) результатов единичного определения и (или) результатов всех измерений, полученных по методике в условиях двухкратной или трехкратной повторяемости и (или) воспроизводимости.

14.4.6 Качество измерений оценивают по результатам сравнения значений показателей повторяемости, воспроизводимости и точности, полученных из массива контрольных измерений, с пределами этих характеристик, представленных в таблицах 1-4.

Сравниваемые характеристики выражают по соотношению:

$$X_1 = \frac{X_2}{0{,}01 \cdot C}, \qquad (5)$$

где X_1 и X_2 – значения показателей повторяемости, воспроизводимости или точности методики измерения определяемого компонента, значение X_1 выражено в процентах, значение X_2 – в мг/м^3 и мг/дм^3 соответственно для атмосферного воздуха и осадков;

C – измеренные массовые концентрации компонента в контрольной рабочей пробе атмосферного воздуха и осадков, рассчитанные по

формулам (1 и 2), мг/м^{3}и мг/дм^3 соответственно.

14.4.7 Оценку значения показателя повторяемости σ_r для определяемого компонента ХОП и суммы изомеров ПХБ по методике измерений проводят в ходе измерений массовой концентрации определяемых компонентов в экстрактах рабочих (сетевых) проб путем измерения 5-й рабочей пробы с двухкратной или трехкратной повторяемостью.

14.4.8 Показатель повторяемости методики измерений массовой концентрации определяемых компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в пробах атмосферного воздуха и осадков считается удовлетворительным, если выполняется условие:

$$\sigma_{изм} < r \ , \qquad (6)$$

где $\sigma_{изм}$ – измеренные значения показателя повторяемости для каждого определяемого компонента ХОП и суммы изомеров ПХБ по методике измерений, переведенные в проценты по соотношению (5);

r - предельные значения показателя повторяемости для каждого определяемого компонента ХОП и суммы изомеров ПХБ по методике измерений, переведенные в проценты по соотношению (5).

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

Результат считается приемлемым при выполнении условия (6).

14.4.9 Показатель воспроизводимости σ_R рассчитывают по размаху двух результатов измерения содержания компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в одной и той же пробе, полученных в разное время. Интервал между анализами должен составлять не менее пяти дней. В качестве единой пробы используют экстракты контрольных рабочих проб и проб стандартных растворов АС и в отдельных случаях растворов ОК с одним и тем же содержанием в пробах определяемых компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ.

Контроль воспроизводимости проводят каждый раз после выполнения измерений примерно пятидесяти проб, для чего рабочую контрольную пробу делят на две равные части; первую половину анализируют сразу, вторую – через пять-десять дней.

14.4.10 Показатель воспроизводимости результатов измерений определяемых компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ по методике измерений считается удовлетворительным, если выполняется условие:

$$\sigma_{Rизм} < R, \qquad (7)$$

где $\sigma_{Rизм}$ – измеренные значения показателя воспроизводимости массовых концентраций определяемых компонентов в пробах атмосферного воздуха и атмосферных осадков, переведенные в проценты по соотношению (5);

R – предельные значения показателя воспроизводимости массовых концентраций определяемых компонентов в пробах атмосферного воздуха и осадков, переведенные в проценты по соотношению (5).

Результат считается приемлемым при выполнении условия (7).

Показатель воспроизводимости измерений контролируется не реже двух раз в пол года.

14.4.11 Показатель точности методики измерений рассчитывают согласно РМГ 61 (раздел 5) по результатам измерения массовых концентраций определяемых компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в экстрактах проб ОК, подготовленных по приложению А.

14.4.12 Результат по методике измерений считается удовлетворительным, если выполняется условие:

$$\Delta_{изм} < \Delta \qquad (8)$$

где $\Delta_{изм}$ и Δ – показатели точности методики измерений массовых концентраций определяемых компонентов в пробах атмосферного воздуха и осадков соответственно измеренный и предельный (таблицы 1 и 3), переведенные в проценты по соотношению (5).

Показатель точности методики измерений контролируют не реже одного раза в год.

15 Нормы времени на выполнение измерений

15.1 Расчет нормы затрат рабочего времени на выполнение измерений массовых концентраций компонентов ХОП в пяти пробах атмосферного воздуха и осадков представлен в таблице 5.

Т а б л и ц а 5 – Нормы времени на анализ пяти проб при измерении массовых концентраций компонентов ХОП

Наименование операции	Расход времени, ч
1 Приготовление рабочих градуировочных растворов АС и очистка растворителя	От 1,0 до 1,5
2 Экстракция проб и их концентрирование	От 2,5 до 3,5
3 Подготовка газового хроматографа «Цвет-550М» к выполнению измерений (с учетом времени выхода прибора на рабочий режим)	От 2,0 до 3,0
4 Создание необходимой калибровки метода измерений	От 1,0 до 2,0
5 Измерение проб	От 5,0 до 8,0
6 Вычисление результатов измерений	От 1,0 до 2,0
7 Подготовка посуды	От 1,0 до 2,0
8 Контроль качества измерений (показателя повторяемости и воспроизводимости)	От 1,5 до 3,0
Всего	От 15,0 до 25,0

15.2 При измерении в каждой пробе одновременно как массовых концентраций компонентов ХОП, так и суммы изомеров ПХБ нормы времени на проведение анализа увеличиваются по пунктам 1, 4, 5, 6, 8 таблицы 5 в два раза.

Приложение А
(обязательное)

Методика приготовления стандартных растворов аттестованных смесей и образцов контроля для установления градуировочных характеристик при выполнении измерений массовой концентрации компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в пробах атмосферного воздуха и осадков методом газожидкостной хроматографии

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика (процедура) предназначена для приготовления стандартных растворов аттестованных смесей (АС), предназначенных для установления градуировочной характеристики и контроля характеристик погрешности при выполнении измерений по методике измерения массовой концентрации компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в пробах атмосферного воздуха и осадков методом газожидкостной хроматографии.

Стандартные растворы аттестованных смесей используются также при приготовлении аттестованных образцов для контроля (ОК) погрешности измерений.

Настоящая методика разработана в соответствии с требованиями РМГ 60. Стандартные растворы АС представляют собой растворы определяемых компонентов в гексане, которые готовят из соответствующих ГСО (или индивидуальных веществ) объемно-весовым методом с последующим разбавлением.

Приготовление аттестованных образцов для контроля производят путем внесения АС в заданном количестве в твердый адсорбент – силохром С 120 для получения ОК-(воздух) и в дистиллированную воду для получения ОК-(вода).

Массовые концентрации компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в АС и ОК приведены в таблицах А.1 и А.2.

Т а б л и ц а А.1 – Массовые концентрации компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в АС

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений концентраций, мкг/см^3	Массовая концентрации компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в АС, мкг/см^3			
		АС$_{исх}$	*АС-1*	*АС-2*	*АС-3*
α-ГХЦГ	От 0,005 до 100,0 включ.	100,0	0,5	0,05	0,005
γ-ГХЦГ	От 0,005 до 100,0 включ.	100,0	0,5	0,05	0,005
п,п'-ДДЭ	От 0,010 до 100,0 включ.	100,0	1,0	0,10	0,010
п,п'-ДДД	От 0,010 до 100,0 включ.	100,0	2,0	0,20	0,020
п,п'-ДДТ	От 0,010 до 100,0 включ.	100,0	3,0	0,30	0,030
Сумма изомеров ПХБ (СОП Совол)	От 0,050 до 1000,0 включ.	1000,0	5,0	0,50	0,050

Т а б л и ц а А.2 – Массовые концентрации компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в ОК

Наименование определяемого компонента	Массовая концентрация компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в ОК, нг/м^3, нг /дм^3					
	ОК-1 (воздух)	ОК-2 (воздух)	ОК-3 (воздух)	ОК-1 (вода)	ОК-2 (вода)	ОК-3 (вода)
α-ГХЦГ	10,0	50,0	100,0	5,0	20,0	100,0
γ-ГХЦГ	10,0	50,0	100,0	5,0	20,0	100,0
п,п'-ДДЭ	20,0	100,0	200,0	10,0	40,0	200,0
п,п'-ДДД	40,0	200,0	400,0	20,0	80,0	400,0
п,п'-ДДТ	60,0	300,0	600,0	30,0	120,0	600,0
Сумма изомеров ПХБ (СОП Совол)	100,0	500,0	1000,0	50,0	200,0	1000,0

П р и м е ч а н и е – Массовые концентрации компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в стандартных растворах АС-1, АС-2 и АС-3 и в ОК(воздух) и ОК(вода) могут иметь другие значения в зависимости от объемов аликвот *АС$_{исх}$*, взятых для приготовления растворов АС-1, АС-2, АС-3.

А.2 Метрологические характеристики АС

Процедура приготовления АС и ОК позволяет получить аттестованные смеси и образцы для контроля, в которых истинные концентрации определяемых компонентов ХОП и сумма изомеров ПХБ с вероятностью Р=0,95 отличаются от приписанных не более, чем на величины предельных значений погрешностей, указанных в таблицах А.3, А.4 и А.5.

Т а б л и ц а А.3 – Установленные характеристики погрешности измерений ХОП и суммы изомеров ПХБ в АС

Наименование определяемого компонента	Диапазон массовых концентраций, мкг/см^3	Стандартный раствор $АС_{исх}$		Стандартный раствор АС-1		Стандартный раствор АС-2		Стандартный раствор АС-3	
		Массовая концентрация, мкг/см^3	Погрешность $\pm\Delta_{исх}$, мкг/см^3	Массовая концентрация мкг/см^3	Погрешность, $\pm\Delta_{АС-1}$, мкг/см^3	Массовая концентрация мкг/см^3	Погрешность, $\pm\Delta_{АС-2}$, мкг/см^3	Массовая концентрация мкг/см^3	Погрешность, $\pm\Delta_{АС-3}$, мкг/см^3
α-ГХЦГ	От 0,005 до 100,0 включ.	100,0	6,5	0,5	0,035	0,05	0,0036	0,005	0,0004
γ-ГХЦГ	От 0,005 до 100,0 включ.	100,0	6,5	0,5	0,035	0,05	0,0036	0,005	0,0004
п,п'-ДДЭ	От 0,010 до 100,0 включ.	100,0	6,5	1,0	0,070	0,10	0,0072	0,010	0,0008
п,п'-ДДД	От 0,010 до 100,0 включ.	100,0	6,5	2,0	0,140	0,20	0,0145	0,020	0,0015
п,п'-ДДТ	От 0,010 до 100,0 включ.	100,0	6,5	3,0	0,210	0,30	0,0216	0,030	0,0023
Сумма изомеров ПХБ (СОП Совол)	От 0,050 до 1000,0 включ.	1000,0	65,0	5,0	0,35	0,50	0,0363	0,050	0,0038

Т а б л и ц а А.4 – Установленные характеристики погрешности измерений компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в ОК (воздух)

Наименование определяемого компонента	Диапазон массы внесенного компонента, нг/м^3	Образец ОК-1 (воздух)		Образец ОК-2 (воздух)		Образец ОК-3 (воздух)	
		Концентрация $C_{ОК-1}$, нг/м^3	Погрешность $\pm\Delta_{ОК-1}$, нг/м^3	Концентрация $C_{ОК-2}$, нг/м^3	Погрешность $\pm\Delta_{ОК-2}$, нг/м^3	Концентрация $C_{ОК-3}$, нг/м^3	Погрешность $\pm\Delta_{ОК-3}$, нг/м^3
α-ГХЦГ	От 10,0 до 100,0 включ.	10,0	0,75	50,0	3,75	100,0	7,50
γ-ГХЦГ	От 10,0 до 100,0 включ.	10,0	0,75	50,0	3,75	100,0	7,50
п,п'-ДДЭ	От 20,0 до 200,0 включ.	20,0	1,50	100,0	7,50	200,0	15,0
п,п'-ДДД	От 40,0 до 400,0 включ.	40,0	3,0	200,0	15,0	400,0	60,0
п,п'-ДДТ	От 60,0 до 600,0 включ.	60,0	4,5	300,0	22,50	600,0	45,0
Сумма изомеров ПХБ (СОП Совол)	От 100,0 до 1000,0 включ.	100,0	7,50	500,0	37,50	1000,0	75,0

Т а б л и ц а А.5 – Установленные характеристики погрешности измерений компонентов ХОП и сумма изомеров ПХБ в ОК (вода)

Наименование определяемого компонента	Диапазон массы внесенного компонента, нг/дм^3	Образец ОК-1 (вода)		Образец ОК-2 (вода)		Образец ОК-3 (вода)	
		Концентрация $C_{ОК-1}$, нг/дм^3	Погрешность $\pm\Delta_{ОК-1}$, нг/дм^3	Концентрация $C_{ОК-2}$, нг/дм^3	Погрешность $\pm\Delta_{ОК-2}$, нг/ дм^3	Концентрация $C_{ОК-3}$, нг/дм^3	Погрешность $\pm\Delta_{ОК-3}$, нг/ дм^3
α-ГХЦГ	От 5,0 до 100,0 включ.	5,0	0,375	20,0	1,50	100,0	7,50
γ-ГХЦГ	От 5,0 до 100,0 включ.	5,0	0,375	20,0	1,50	100,0	7,50
п,п'-ДДЭ	10,0 до 200,0 включ.	10,0	0,75	40,0	3,00	200,0	15,0
п,п'-ДДД	20,0 до 400,0 включ.	20,0	1,5	80,0	6,0	400,0	30,0
п,п'-ДДТ	30,0 до 600,0 включ.	30,0	2,25	120,0	9,0	600,0	45,0
Сумма изомеров ПХБ (СОП Совол)	От 50,0 до 1000,0 включ.	50,0	3,75	200,0	15,0	1000,0	75,0

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

Для приготовления аттестованных смесей и образцов для контроля применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы:

- весы специального класса точности по ГОСТ Р 53228–2008 с наибольшим диапазоном взвешивания 210 г и пределами допускаемой 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;

- 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 класса вместимостью 10, 25, 50, 100, 250 $см^3$ по ГОСТ 1770–74;

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

- государственный стандартный образец состава 4,4'-ДДТ (п,п'-ДДТ), массовая доля (99,3±0,1) %, ГСО 7379–97;

- государственный стандартный образец раствора 4,4'-ДДТ (п,п'-ДДТ), в изооктане, массовая концентрация (100±2) $мкг/см^3$, ГСО 7302–96;

- государственный стандартный образец состава 4,4'-ДДЭ (п,п'-ДДЭ), массовая доля (98,9±0,7) %, ГСО 8893–2007;

- государственный стандартный образец раствора 4,4'-ДДЭ

(п,п'-ДДЭ) в изооктане, массовая концентрация (100±2) мкг/см^3, ГСО 7387–97;

- государственный стандартный образец состава 4,4'-ДДД (п,п'-ДДД), массовая доля (99,8±0,7) %, ГСО 8891–2007 ;

- государственный стандартный образец раствора 4,4'-ДДД (п,п'-ДДД) в изооктане, массовая концентрация (100±2) мкг/см^3, ГСО 7386–97;

- государственный стандартный образец состава *α*-ГХЦГ, массовая доля (98,8±0,6) %, ГСО 8888–2007;

- государственный стандартный образец раствора *α*-ГХЦГ в изооктане, массовая концентрация (100±2) мкг/см^3 ГСО 8542–2004;

- государственный стандартный образец состава *γ*-ГХЦГ, массовая доля (98,7±0,6) %, ГСО 8890–2007;

- государственный стандартный образец раствора *γ*-ГХЦГ в изооктане, массовая концентрация (100±2) мкг/см^3, ГСО 1855–91;

- государственный стандартный образец состава раствора Совола в н-гексане, массовая концентрация суммы тетра-,пента-и гексахлорбифенилов (ПХБ) (860,0±4,3) мкг/ см^3, ГСО 7821–2000;

- государственный стандартный образец состава раствора ПХБ, в н-гексане, массовая концентрация (1000,0±5,0) мкг/см^3, СОП 41-98;

- н-гексан марки ч. по ТУ 2631–00–05807999–98;

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

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

- спирт этиловый ректификат по ГОСТ 5962–2013;

- силохром С 120 зернение 0,3-0,5 мм по ТУ 6–09–17–48–82 или силипор 300 зернение 0,2-0,3 мм фирмы «НЕМАРОL»;

- азот ПНГ по ТУ 6-21-39–79 или азот ОСЧ по ТУ 92-93–74;

- колбы конические, стаканы вместимостью 50, 100, 250 см^3 по ГОСТ 23932–90;

- стаканы типа В исполнение 1 вместимостью 50, 100, и 1000 см^3 по ГОСТ 25336-82;

- воронки делительные вместимостью 1000 и 2000 см^3 по ГОСТ 23932–90;

- бюксы для взвешивания вместимостью на 10 см^3, 20 см^3 по ГОСТ 23932–90;

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

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

- холодильник бытовой;

- пинцет пластмассовый или металлический.

А.4 Процедура приготовления

А.4.1 Приготовление исходных стандартных растворов АС компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ из индивидуальных веществ

На аналитических лабораторных весах взвешивают в бюксе по 0,01 г каждого компонента ХОП и 0,1 г смеси суммы изомеров ПХБ (Совол). Для каждого индивидуального вещества берут свой бюкс.

В случае, если содержание индивидуального вещества в ГСО менее 100%, то взвешенная масса должна быть равной (0,01 100) / А для ХОП и (0,1 100)/А для суммы изомеров ПХБ, где *А* - процентное содержание вещества в ГСО и СОП соответственно.

Навеску количественно переносят с помощью гексана в мерные колбы вместимостью 100 см^3 (для каждого индивидуального вещества берут свою колбу). Объем раствора доводят гексаном до метки в колбе.

Полученным растворам приписывают массовую концентрацию, равную 100 мкг/см^3 для компонентов ХОП и 1000 мкг/см^3 для суммы изомеров ПХБ (смеси $АС_{исх}$ для каждого вещества).

В качестве $АС_{исх}$ используются также готовые растворы ГСО каждого компонента ХОП и СОП ПХБ. В этом случае описанная выше процедура приготовления $АС_{исх}$ из индивидуальных веществ путем

взвешивания навесок не применяется.

А.4.2 Приготовление АС-1, АС-2, АС-3

Приготовление стандартного раствора *АС-1* проводят путем последовательного разбавления аликвот $АС_{исх}$ н-гексаном по следующей процедуре: в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ пипеткой вместимостью 1 $см^3$ отбирают 1 $см^3$ раствора п,п'-ДДЭ, 2 $см^3$ раствора п,п'-ДДД, 3 $см^3$ раствора п,п'-ДДТ и по 0,5 $см^3$ раствора *α*-ГХЦГ, *γ*-ГХЦГ и 0,5 $см^3$ раствора суммы изомеров ПХБ. Объем раствора доводят до метки на колбе гексаном. Полученному раствору *АС-1* приписывают массовые концентрации 0,5 мкг/$см^3$ для *α*-ГХЦГ, *γ*-ГХЦГ; 1,0 мкг/$см^3$ для п,п'-ДДЭ, 2,0 мкг/$см^3$ для п,п'-ДДД, 3,0 мкг/$см^3$ для п,п'-ДДТ и 5,0 мкг/$см^3$ для суммы изомеров ПХБ.

Для получения стандартного раствора *АС-2* с массовыми концентрациями 0,05 мкг/$см^3$ для *α*-ГХЦГ и *γ*-ГХЦГ; 0,10 мкг/$см^3$ для п,п'-ДДЭ; 0,20 мкг/$см^3$ для п,п'-ДДД; 0,30 для п,п'-ДДТ и 0,50 мкг/$см^3$ для суммы изомеров ПХБ пипеткой вместимостью 5,0 $см^3$ отбирают 5,0 $см^3$ раствора *АС-1* в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Объем раствора доводят до метки на колбе гексаном.

Для получения стандартного раствора *АС-3* с массовыми концентрациями 0,005 мкг/$см^3$ для *α*-ГХЦГ и *γ*-ГХЦГ; 0,010 мкг/$см^3$ для п,п'-ДДЭ; 0,020 мкг/$см^3$ для п,п'-ДДД; 0,030 для п,п'-ДДТ и 0,050 мкг/$см^3$ для суммы изомеров ПХБ пипеткой вместимостью 1,0 $см^3$ отбирают 1,0 $см^3$ раствора *АС-1* в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Объем раствора доводят до метки на мерной колбе гексаном.

А.4.3 Приготовление и хранение аттестованных ОК (воздух) для контроля погрешности измерений

В химическом стакане взвешивают 20 $см^3$ твердого адсорбента (силохрома С 120), навеску адсорбента переносят в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$. Для приготовления *ОК-1 (воздух)* пипеткой

вместимостью 2 см^3 отбирают 2,0 см^3 *АС-3* и переносят ее в химический стакан, в котором содержится от 50 до 70 см^3 перегнанного гексана. Полученный раствор перемешивают и количественно переносят в коническую колбу с адсорбентом. Количество растворителя (гексана), используемого для обмыва стакана должно обеспечить 100% перенос компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в колбу с адсорбентом и полностью его покрыть. Содержимое конической колбы тщательно перемешивают и постепенно удаляют растворитель путем его сдува потоком чистого азота со скоростью от 5 до 10 см^3/мин периодически перемешивая.

Аналогичным образом готовят аттестованные *ОК-2 (воздух)* и *ОК-3 (воздух),* используя при этом *АС-2* (1,0 см^3 и 2,0 см^3 соответственно).

Сухие аттестованные *ОК-1 (воздух), ОК-2 (воздух)* и *ОК-3 (воздух)* хранят в закрытых конических колбах в холодильнике не более 30 сут.

А.4.4 Приготовление и хранение аттестованных ОК (вода) для контроля погрешности измерений

В делительную воронку вместимостью 2000 см^3 переносят 1000 см^3 дистиллированной воды, предварительно очищенной гексаном. Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1,0 см^3 раствора *АС-3* в коническую колбу вместимостью 50 см^3, добавляют туда 20 см^3 ацетона и содержимое колбы количественно переносят в делительную воронку с водой. Пробу тщательно перемешивают и получают *ОК-1 (вода)*. Для приготовления *ОК-2 (вода)* к 1000 см^3 дистиллированной воды добавляют 4 см^3 раствора *АС-3*, перемешанного с ацетоном (20 см^3). Для приготовления образца *ОК-3 (вода)* к 1000 см^3 дистиллированной воды добавляют 2 см^3 раствора *АС-2*, перемешанного с ацетоном (20 см^3). Затем пробы воды также тщательно перемешивают.

Полученные образцы хранят в делительных воронках не более 30 сут.

А.5 Расчет характеристик погрешности установления массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в стандартных растворах АС и в образцах для контроля (ОК)

А.5.1 Оценивание характеристики погрешности приготовления исходных стандартных растворов $АС_{исх}$ при вероятности Р=0,95 проводят по формуле

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

где $C_{АСисх}$ - приписываемая приготавливаемому из исходных реактивов раствору концентрации $АС_{исх}$, мкг/см^3 (отдельно для каждого определяемого ХОП и суммы изомеров ПХБ);

m – масса навески исходного реактива (пестицида), г;

Δ_m - погрешность взвешивания навески, г;

p - массовая доля основного вещества в реактиве, %;

Δ_p - погрешность установления массовой доли, %;

V_k – вместимость мерной колбы, см^3;

ΔV_k – значение отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

А.5.2 Расчет предельного возможного значения характеристики установления массовых концентраций ХОП и суммы изомеров ПХБ в АС проводят по формуле

$$\Delta_{АСпред} = C_{АС}\sqrt{\left(\frac{\Delta V_n}{V_n}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{АСпред}}{C_{АСпред.}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_k}{V_k}\right)^2}, \qquad (А.2)$$

где ΔV_n - предельно допустимое отклонение объема пипетки от номинального значения, V_n, см^3;

$\Delta V_к$ - предельно допустимое отклонение объема колбы от номинального значения, V_k, см^3;

$\Delta_{АСпред}$ - погрешность приготовления раствора предыдущей

аттестованной смеси с массовой концентрацией *АС*.

А.5.3 Расчет предельно возможного значения характеристики установления массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в ОК проводят по формулам

$$\Delta_{ОК(воздух)} = C_{ОК(воздух)}\sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{АСисх.}}{C_{АСисх.}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_n}{V_n}\right)^2}, \qquad (А.3)$$

$$\Delta_{ОК(вода)} = C_{ОК(вода)}\sqrt{\left(\frac{\Delta V_k}{V_k}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{АСисх.}}{C_{АСисх.}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_n}{V_n}\right)^2}, \qquad (А.4)$$

Числовые значения величины погрешности АС и ОК приведены в таблицах А.3, А.4 и А.5.

А.6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

А.6.1 По степени воздействия на организм человека компоненты ХОП и суммы изомеров ПХБ относятся к 1 классу опасности, гексан – к 4 классу опасности.

Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных норм предельно допустимых концентраций.

А.6.2 Помещение, в котором проводятся работы, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

А.6.3 Операторы должны быть проинструктированы о мерах предосторожности при работе с конкретными вредными веществами и соблюдении требований правил по технике безопасности [4].

А.6.4 Мероприятия по обеспечению охраны окружающей среды от загрязнения сводятся к утилизации всех жидких и твердых отходов, образующихся при приготовлении растворов. Жидкие отходы - отработанные растворители собираются раздельно в стеклянные бутыли с пробками, затем по мере накопления подвергаются очистке и повторно используются в работе. Жидкие отходы временно хранятся либо в

вытяжном шкафу, либо в металлическом сейфе, расположенном на территории предприятия. Твердые нетоксичные отходы - отработанные адсорбенты, фильтры утилизируются как твердые бытовые отходы.

А.7 Требования к квалификации оператора

АС и ОК может готовить инженер, имеющий навыки работы в химической лаборатории.

А.8 Требования к маркировке и хранению

А.8.1 Маркировку колб с стандартными растворами АС и ОК проводят с указанием наименования и номера смеси и массовой концентрации в ней определяемых компонентов ХОП и ПХБ, а также даты приготовления.

А.8.2 Стандартные растворы АС и ОК хранят в соответствии с требованиями, изложенными в 10.4, А.4.3 и А.4.4.

Приложение Б
(обязательное)

Формы журналов регистрации результатов отбора проб и измерений массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ

Т а б л и ц а Б.1 - Форма журнала регистрации результатов отбора проб и измерений массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ. в пробах атмосферного воздуха

Пункт отбора проб _____
наименование

Оператор, выполняющий отбор проб _____
инициалы, фамилия

Вид пробы	Дата отбора пробы	Объем пробы, $м^3$	Массовая концентрация компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ в атмосферном воздухе, $мг/м^3$					
			$C_{\alpha\text{-ГХЦГ}}$	$C_{\gamma\text{-ГХЦГ}}$	$C_{п,п'\text{-ДДЭ}}$	$C_{п,п'\text{-ДДД}}$	$C_{п,п'\text{-ДДТ}}$	$C_{\text{сумма изомеров ПХБ}}$

Оператор, выполняющий измерения _____ _____
подпись инициалы, фамилия

_____
дата

Т а б л и ц а Б.2 - Форма журнала регистрации результатов отбора проб и измерений массовых концентраций компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ. 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 ХОП и суммы изомеров ПХБ в атмосферных осадках, $мг/дм^3$					
			$C_{\alpha\text{-ГХЦГ}}$	$C_{\gamma\text{-ГХЦГ}}$	$C_{п,п'\text{-ДДЭ}}$	$C_{п,п'\text{-ДДД}}$	$C_{п,п'\text{-ДДТ}}$	$C_{\text{сумма изомеров ПХБ}}$

Оператор, выполняющий измерения _____ _____
подпись инициалы, фамилия

_____
дата

Приложение В
(справочное)

Примеры хроматограмм стандартных растворов аттестованных смесей компонентов ХОП, суммы изомеров ПХБ и характеристик удерживания измеряемых компонентов

В.1 Условия газохроматографического измерения компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ следующие:

- газовый хроматограф «Цвет-550 М» с ДЭЗ и программным обеспечением «Цвет–Аналитик»;

- колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная смешанным сорбентом в пропорции (60:40): 3 % OV-101 на хроматоне N-супер зернением 0,160-0,200 мм и 3 % OV-210 на хроматоне N-супер зернением 0,160-0,200 мм;

- температура колонки – 180 °С, температура ДЭЗ – 250 °С, температура испарителя – 200 °С;

- расход газа-носителя на входе - 60 $см^3$/мин;

- объем вводимой пробы стандартных растворов аттестованных смесей компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ – 4 $мм^3$.

В.2 Расчетные значения характеристик удерживания компонентов ХОП и основных изомеров ПХБ, полученные при соблюдении условий анализа по В.1, приведены в таблице В.1.

В.3 Примеры хроматограмм компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ, а также исходные значения концентраций определяемых веществ в анализируемых пробах стандартных растворов аттестованных смесей, полученные при соблюдении условий анализа по В.1, приведены на рисунках В.1 и В.2

Т а б л и ц а В.1 – Расчетные значения характеристик удерживания компонентов ХОП и суммы изомеров ПХБ, полученные на хроматографической колонке со смешенным сорбентом при температуре колонки 180 ^{0}С

Наименование компонентов ХОП или условный номер пика суммы изомеров ПХБ на хроматограмме	Абсолютное время удерживания пика		Относительное время удерживания пика
	Единица измерения		
	мин	с	по пику п,п'-ДДЭ
α-ГХЦГ	3	07	0,20
γ-ГХЦГ	3	55	0,26
п,п'-ДДЭ	15	15	1,00
п,п'-ДДД	21	30	1,41
п,п'-ДДТ	27	25	1,80
Изомеры ПХБ (Совол)			
Смесь изомеров I	6	35	0,43
Смесь изомеров II	7	33	0,50
Смесь изомеров III	10	05	0,66
Смесь изомеров IV	12	08	0,80
Смесь изомеров V	15	21	1,01
Смесь изомеров VI	18	48	1,46
Смесь изомеров VII	22	15	1,66
Смесь изомеров VIII	26	32	1,74
Смесь изомеров IX	31	43	2,08
Смесь изомеров X	38	30	2,53

Паспорт хроматограммы

Дата ан. (нА)за: 01.06.2015 15:14:43

Имя хроматограммы: C:\Program Files\Цвет-Аналитик\1.03 I\Очередь\Прибор1\Канал1 Измерения ХОП__2.crm

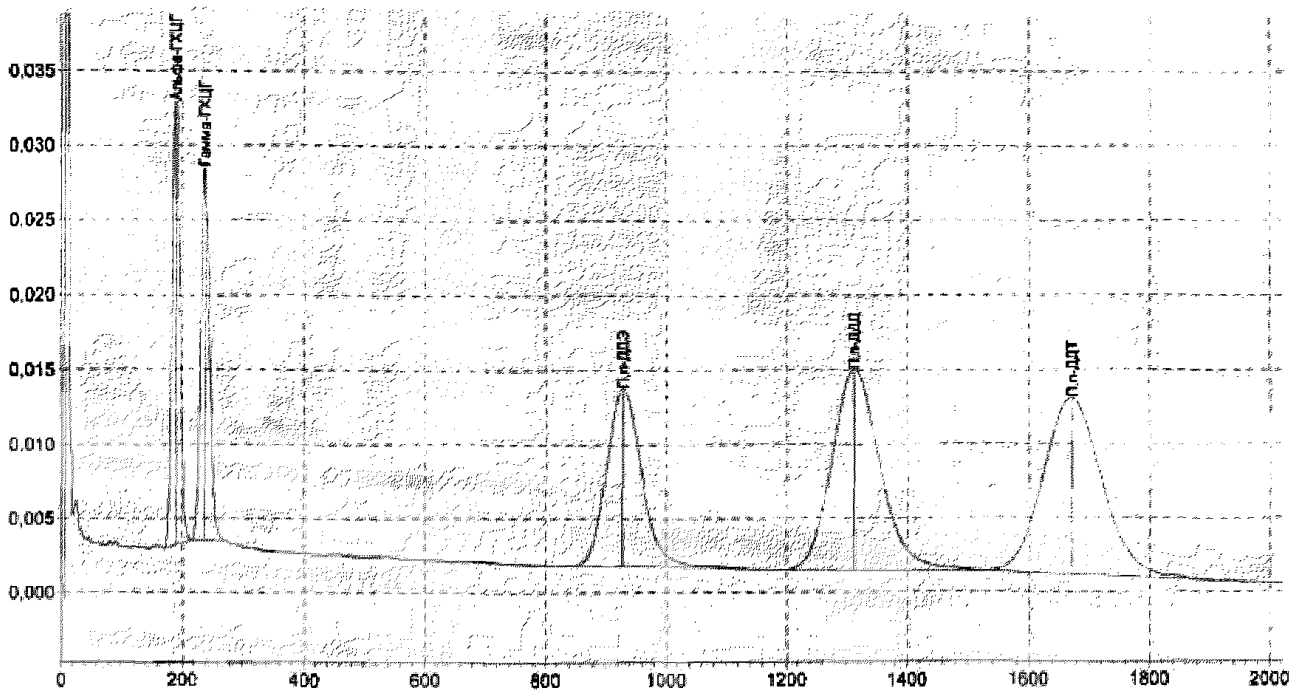
Оператор: Афанасьев

Проба: Новый стадарт ХОП, объем пробы 4 мкл

Комментарий:

Расход-газа-носителя 58,9 см3/мин

График хроматограммы



Хроматограмма: C:\Program Files\Цвет-Аналитик\1.03 I\Очередь\Прибор1\Канал1 Измерения ХОП__2.crm

Длительность: 2000 Создана: 01.06.2015 15:14:43 Детектор: ДПР

Таблица Пиков

№	Имя	ПШ	Время	Высота	Площадь	Конц.	Доза	Доп.
1	Альфа-ГХЦГ	13,66	187,28	0,03257	0,45129	49,11764	4,00000	
2	Гамма-ГХЦГ	16,80	234,56	0,02505	0,42091	49,25891	4,00000	
3	П,п-ДДЭ	66,03	918,88	0,01211	0,79956	99,38037	4,00000	
4	П,п-ДДД	92,31	1298,24	0,01364	1,25910	203,99310	4,00000	
5	П,п-ДДТ	111,74	1655,60	0,01202	1,34345	334,31989	4,00000	
Сум				0,09539	4,27430	736,07010		

Таблица Шаблона

№	Имя	Окно	Время	Высота	Площадь	Конц.	Доза	в	К отн. ч.	Вес	Доп.
1	Альфа-ГХЦГ	14	187	0,03363	0,45939	50,00000	4,00000	435,35705	0,00000	0,00000	
2	Гамма-ГХЦГ	17	234	0,02573	0,42725	50,00000	4,00000	488,11469	0,00000	0,00000	
3	П,п-ДДЭ	67	914	0,01199	0,80454	100,00000	4,00000	497,17716	0,00000	0,00000	
4	П,п-ДДД	90	1290	0,01365	1,23445	200,00000	4,00000	648,06087	0,00000	0,00000	
5	П,п-ДДТ	110	1643	0,01275	1,40645	350,00000	4,00000	995,41056	0,00000	0,00000	

Р и с у н о к В.1 – Хроматограмма стандартного раствора аттестованной смеси компонентов ХОП – АС-2.

Паспорт хроматограммы

Дата анализа: 22.05.2015 17:09:18

Имя хроматограммы: C:\Program Files\Цвет-Аналитик\1.03 I\Очередь\Прибор1\Канал1 Измерения стандарта Совол__6.crm

Оператор: Щекина Е.Н.

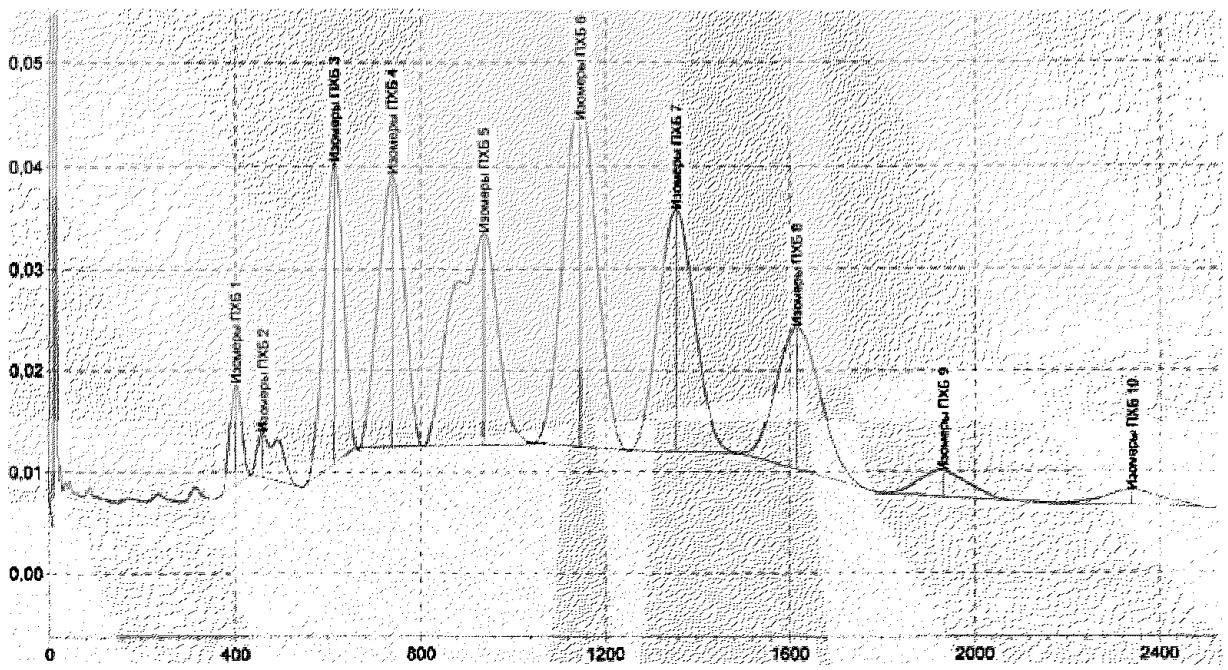
Проба: Стандарт АС-1 Совол. массовая концентрация суммы изомеров ПХБ в пробе - 5000 нг /см3, объем дозы - 4 мкл

Комментарий:

Расход газа носителя 60.3 см3/мин

Расчет концентрации по каждому пику проведен по методу нормализации и представлен в %

График хроматограммы



Хроматограмма: C:\Program Files\Цвет-Аналитик\1.03 I\Очередь\Прибор1\Канал1 Измерения стандарта Совол__6.crm

Длительность: 2500 Создана: 22.05.2015 17:09:18 Детектор: ДПР

Таблица Пиков

№	Имя	ПШ	Время	Высота	Площадь	Конц.	Доза	Дол.
1	Изомеры ПХБ 1	28.98	396.08	0.01004	0.29108	2.25446	4.00000	
2	Изомеры ПХБ 2	56.02	454.40	0.00451	0.25251	1.95570	4.00000	
3	Изомеры ПХБ 3	48.03	606.64	0.02959	1.42147	11.00941	4.00000	
4	Изомеры ПХБ 4	63.91	731.28	0.02669	1.70615	13.21427	4.00000	
5	Изомеры ПХБ 5	109.83	927.44	0.02088	2.29317	17.76083	4.00000	
6	Изомеры ПХБ 6	81.44	1133.92	0.03473	2.82859	21.90771	4.00000	
7	Изомеры ПХБ 7	90.51	1339.84	0.02384	2.15809	16.71462	4.00000	
8	Изомеры ПХБ 8	109.44	1599.20	0.01399	1.53118	11.85916	4.00000	
9	Изомеры ПХБ 9	122.35	1912.32	0.00250	0.30614	2.37108	4.00000	
10	Изомеры ПХБ 1	142.67	2315.84	0.00142	0.20218	1.56589	4.00000	
Сум.				0.16521	12.99065	100.61313		

Р и с у н о к В.2 – Хроматограмма стандартного раствора аттестованной смеси изомеров ПХБ (Совол). Обозначение номера пика и его наименование принято условно.

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)

[2] Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. - Л.: "Химия", Ленинградское отделение, 2004

[3] 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

[4] 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)

[5] Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок, (утверждены приказом Минтруда и социальной защиты РФ от 24 июля 2013 г., № 328н)

[6] Программа сбора и обработки хроматографических данных «Цвет–Аналитик», версия 1.03. Руководство пользователя. ОАО «Цвет», 2006. – 72 с.

Ключевые слова: особо охраняемая природная территория, станция КФМ, отбор проб, проба воздуха, проба осадков, массовая концентрация, определяемые ХОП и изомеры ПХБ, методика измерений, метод газо-жидкостной хроматографии, характеристики погрешностей измерений, стандартные растворы аттестованных смесей, образцы для контроля, внутренний контроль точности измерений

Лист регистрации изменений

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

gost.e-ecolog.ru