РД 52.18.578—97

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

МАССОВАЯ ДОЛЯ СУММЫ ИЗОМЕРОВ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ В ПРОБАХ ПОЧВЫ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

gost.e-ecolog.ru

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 РАЗРАБОТАН	Научно-производственным объединением „Тайфун" (НПО „Тайфун")
2 РАЗРАБОТЧИКИ	Ц. И. Бобовникова, канд. хим. наук; А. В. Дибцева, А. Г. Растригина, А. Ф. Ковалев, В. А. Красковская, А. М. Шкляева
3 УТВЕРЖДЕН	Росгидрометом от 20.02.97 г.
4 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ	выдано НПО „Тайфун" № 10—95 от 02.11.95 г.
5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН	ЦКБ ГМП за № РД 52.18.578—97 от 02.04.97 г.
6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ	

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены в качестве официального издания без разрешения НПО „Тайфун" Росгидромета.

СОДЕРЖАНИЕ

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Определения и сокращения 3
4 Нормы погрешности измерений 3
5 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы 4
6 Метод измерений 6
7 Требования безопасности 6
8 Требования к квалификации операторов 7
9 Условия измерений 8
10 Подготовка к выполнению измерений 10
11 Выполнение измерений 14
12 Обработка результатов измерений 15
13 Оформление результатов измерений 16
14 Контроль характеристик погрешности измерений . . . 17

Приложение А Колба Г-образная для концентрирования экстрактов 21
Приложение Б Аппарат для перегонки органических растворителей 22
Приложение В Аппарат для концентрирования растворов на ротационном испарителе 23
Приложение Г Прибор для щелочного дегидрохлорирования 24
Приложение Д Алгоритмы расчета погрешности приготовления градуировочных растворов ПХБ . . . 25
Приложение Е Хроматограмма стандартного раствора Арохлора 1254 27
Приложение Ж Хроматограмма пробы почвы 28
Приложение И Библиография 29

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

МАССОВАЯ ДОЛЯ СУММЫ ИЗОМЕРОВ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ В ПРОБАХ ПОЧВЫ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Дата введения 1999—04—01

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерений (МВИ) массовой доли суммы изомеров полихлорбифенилов (ПХБ Арохлор 1254) в пробах почвы методом газожидкостной хроматографии.

Методические указания предназначены для использования в сетевых подразделениях Росгидромета, осуществляющих контроль загрязнения почв.

Методика выполнения измерений ограничивает диапазон определяемых значений массовой доли суммы изомеров ПХБ от 0,01 до 10,0 млн$^{-1}$. Верхний предел практически не ограничен, так как разбавление экстрактов органическими растворителями позволяет определять любые концентрации в оптимальном линейном диапазоне газового хроматографа.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящих методических указаниях использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 8.326—89 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрологическая аттестация средств измерений

ГОСТ 8.513—84 Государственная система обеспечения единства измерений. Поверка средств измерений. Организация и порядок проведения

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

ГОСТ 17.4.3.01.83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 2603—79 Ацетон. Технические условия

ГОСТ 4166—76 Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4201—79 Натрий углекислый, кислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 5556—81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

ГОСТ 5962—67 Спирт этиловый ректификованный. Технические условия

ГОСТ 9293—74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 14919—83 Электроплиты, электроплитки бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

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

ГОСТ 24104—88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 24363—80 Калия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28498—90 Почвы. Термины и определения

ГОСТ 29227—91 Посуда лабораторная, стеклянная. Пипетки градуированные. Часть I. Общие требования

ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

3 ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящих методических указаниях применяют следующие термины и сокращения:

Воздушно-сухая проба почвы — по ГОСТ 27593.

Проба почвы — определенное количество почвы, взятое в соответствии с нормативно-технической документацией для исследований.

Навеска — необходимая для анализа масса пробы почвы, взвешенная с определенной точностью на аналитических весах.

МВИ — методика выполнения измерений.

ПХБ — полихлорбифенилы.

ПДК — предельно допустимая концентрация.

ХОП — хлорорганические пестициды.

ЛДД — линейный диапазон детектирования.

АС — аттестованная смесь.

4 НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

МВИ при определении массовой доли изомеров ПХБ в пробах почвы обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей указанных в таблице 1 значений ее составляющих.

Таблица 1 — ЗНАЧЕНИЯ (%) СОСТАВЛЯЮЩИХ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Определяемое вещество	ПДК млн$^{-1}$	Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Составляющая погрешности			Погрешность МВИ при $P = 0{,}95$ % $\Delta_м$
			случайная		неисключенная систематическая (правильность)	
			сходимость $\sigma_{сх}$ (Δ)	воспроизводимость σ (Δ)	$\Delta_с$	
Сумма изомеров ПХБ в пробах почвы	0,06	0,01—10,0	11,0	15,0	40,0	50,0

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

5.1 Средства измерений включают в себя:

— весы лабораторные 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г — по ГОСТ 24104;

— хроматограф газовый с детектором типа электронного захвата (ЭЗД, ДПР), с колонками газохроматографическими стеклянными длиной 1,5—2,0 м с внутренним диаметром 3 мм;

— микрошприцы типа „Газохром 101" или МШ-10М, вместимостью $10 \cdot 10^{-6}$ $см^3$ (10 мкл);

— цилиндры мерные исполнения 3, вместимостью 25, 50, 100, 250 $см^3$ — по ГОСТ 1770;

— пипетки 2 класса точности, исполнения 2, вместимостью 0,2 $см^3$; исполнения 4, вместимостью 2 $см^3$; исполнения 6, вместимостью 5,10 $см^3$ — по ГОСТ 29227;

— пробирки исполнения 2, вместимостью 10, 15, 20 $см^3$ — по ГОСТ 1770;

— колбы конические вместимостью 100, 250 $см^3$ — по ГОСТ 25336;

— воронки делительные вместимостью 25, 100, 240, 500, 1000 $см^3$ — по ГОСТ 25336;

— стаканы исполнения 1, вместимостью 50, 100, 250, 400 $см^3$ — по ГОСТ 25336;

— стаканчики для взвешивания (бюксы) — по ГОСТ 25336;

— термометры ГОСТ 28498.

Примечание — Средства измерений, используемые при выполнении работ, должны быть поверены в установленном порядке. Нестандартные средства измерения должны быть метрологически аттестованы в соответствии с ГОСТ 8.326.

5.2 Вспомогательные устройства и материалы включают в себя:

— бумагу фильтровальную лабораторную — по ГОСТ 12026;

— воронки химические типа В, диаметром 50—80 мм — по ГОСТ 25336;

— баню водяную — по ТУ 64—1—2850—76;

— колбы круглодонные исполнения 1, вместимостью 250 $см^3$ — по ГОСТ 25336;

— холодильник шариковый исполнения 1 — по ГОСТ 25336;

— колбы Г-образные, вместимостью 40—60 $см^3$ для концентрирования гексановых экстрактов в соответствии с приложением А;

— колбы с оттянутым донышком исполнения 0, вместимостью 50 $см^3$ — по ГОСТ 25336;

— аппарат для перегонки органических растворителей в соответствии с приложением Б;

— аппарат для встряхивания проб почвы типа АВУ-1 — по ТУ 64—1—2451—72.

— магнитную мешалку ММ-3 — по ТУ 25—11—834—80;

— центрифугу ЦЛС-3 — по ТУ 5—375—4170—73;

— ротационный испаритель ИР-1, ИР-1М — по ТУ 25—11—917—76;

— сушильный шкаф ШС-3 — по ГОСТ 14919;

— плитку электрическую с закрытой спиралью мощностью 800 Вт, типа ЭПШ 1—0,8/220 — по ГОСТ 14919, 2 шт.

5.3 Реактивы и материалы включают в себя:

— азот особой чистоты — по ГОСТ 9293 или поверочный нулевой газ;

— ацетон, ч. д. а. — по ГОСТ 2603;

— н-гексан, ч., перегнанный — по ТУ 6—09—3375—78;

— спирт этиловый ректификованный высшей очистки — по ГОСТ 5962 или спирт этиловый ректификат высший сорт, перегнанный — по ГОСТ 18300;

— воду дистиллированную — по ГОСТ 6709;

— натрий сернокислый безводный, ч. д. а. — по ГОСТ 4166;

— кислоту серную (удельный вес 1,84), х. ч. — по ГОСТ 4204;

— калия гидроокись, х. ч. — по ГОСТ 24363;

— натрий углекислый кислый, х. ч. — по ГОСТ 4201;

— вату, промытую ацетоном и гексаном — по ГОСТ 5556;

— хроматон N—AW—DMCS или N—AW—HMDS зернения 0,125—0,160 или 0,160—0,200 мм с нанесенной жидкой фазой ХЕ-60 в количестве 5 %;

— хроматон N—Super зернения 0,125—0,160 или 0,160—0,200 мм с нанесенной жидкой фазой SE-30 в количестве 5 % или ХЕ-60 в количестве 5 %;

— стандартный раствор ПХБ (Арохлор 1254) с концентрацией 0,1 мг/дм^3 (100 мкг/см^3).

6 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Выполнение измерений массовой доли суммы изомеров ПХБ в пробах почвы осуществляется методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора типа электронного захвата с применением неподвижных фаз различной полярности.

Метод газожидкостной хроматографии основан на распределении веществ между неподвижной жидкой фазой, нанесенной на твердый сорбент с высокоразвитой поверхностью, и газом, протекающим через неподвижную фазу, с последующим последовательным выносом отдельных веществ (изомеров) газом-носителем и регистрацией их детектором в виде сигналов, являющихся функцией времени.

Период времени от момента ввода пробы до выхода максимума аналитического сигнала каждого изомера определяется типом вещества. Величина аналитического сигнала функционально зависит от содержания определяемого вещества в анализируемой пробе. Извлечение ПХБ из воздушно-сухих проб почвы производится органическими растворителями (н-гексан+ацетон) с последующей очисткой экстрактов серной кислотой. В случае наличия хлорорганических пестицидов проводится дополнительная операция дегидрохлорирования для разрушения пестицидов, так как они мешают обсчету хроматограмм.

7 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

7.1 Безопасность труда при проведении анализов обеспечивается в соответствии с [1].

7.2 При выполнении анализов по определению суммы изомеров ПХБ необходимо соблюдать осторожность при работе с концентрированной серной кислотой, ПХБ, органическими растворителями и другими химическими веществами.

7.3 Недопустимо отбирать растворы в пипетку ртом, надо пользоваться резиновой грушей.

7.4 Оператор должен пройти инструктаж о мерах предосторожности при работе с электрическими приборами.

7.5 Помещение, в котором проводятся анализы, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

7.6 При подготовке разбавленных растворов серной кислоты необходимо строго соблюдать правила добавления серной кислоты в воду.

7.7 Сливы органических растворителей, кислот и щелочей категорически запрещается выливать в раковины, т. е. в канализацию. Сливы помещают в отдельные стеклянные бутыли или пластмассовые канистры, которые хранятся в соответствии с требованиями к хранению легковоспламеняющихся жидкостей и кислот. После заполнения емкости со сливом транспортируются на городскую свалку в специально отведенное место или их содержимое сливают в специальные емкости, находящиеся на территории учреждений.

7.8 Концентрированные кислоты должны храниться в вытяжном шкафу на поддоне.

7.9 При использовании баллонов с газами следует строго выполнять требования инструкций по безопасному их обслуживанию. Исправность контрольно-измерительных приборов и предохранительных устройств должна систематически проверяться.

7.10 К выполнению работ допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие практику и исчерпывающий инструктаж по технике безопасности выполнения этих работ.

8 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Газожидкостный хроматографический анализ может проводить инженер, техник или лаборант со средним специальным образованием, прошедший соответствующую подготовку и имеющий навыки работы в химической лаборатории.

9 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 При выполнении измерений должны соблюдаться нормальные условия в соответствии с ГОСТ 22261:

Температура окружающего воздуха, °С	20 ± 10
Относительная влажность окружающего воздуха, %	30—80
Атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)	84—106; (630—795)
Напряжение питающей сети переменного (50 Гц) тока, В	220 ± 4,4

9.2 Хроматографический анализ проводят при следующих условиях:

Скорость протяжки ленты, мм/ч	600
Температура испарителя, °С	220—225
Температура колонки, °С	195—210
Температура детектора, °С	230—250
Расход газа-носителя (азота), $см^3$/мин	60—62
Расход газа-продувочного, $см^3$/мин	100—107
Рабочая шкала прибора, А	$(10—20) \times 10^{-10}$

Объем аликвоты экстракта должен быть не менее $4 \cdot 10^{-3}$ $см^3$ (4 мкл) при использовании микрошприца вместимостью до 0,01 $см^3$ (10 мкл) и быть одного типа для исследуемой пробы и градуировочного раствора.

9.3 Регистрация аналитического сигнала

9.3.1 Аналитический сигнал регистрируется потенциометром КСП-4. Для получения достоверного результата измерения при разработке МВИ необходимо каждую исследуемую пробу хроматографировать не менее трех раз. При расчетах пользуются величиной (высота пика, мм) аналитического сигнала, являющейся

средним арифметическим из трех измерений. Для подтверждения достоверности измерения иногда пользуются альтернативными колонками (другой полярности). При выполнении измерений рабочих проб достаточно каждую 10—15-ю пробу подвергать оперативному контролю погрешности.

9.3.2 При высоте пиков аналитического сигнала менее 10 мм пробу выпаривают при комнатной температуре до минимального объема 0,5 $см^3$. ПХБ очень устойчивы и при испарении на ротационном испарителе и на воздухе при комнатной температуре потерь не бывает, поэтому коэффициент выпаривания не вводится.

9.3.3 Абсолютное и относительное время удерживания изомеров ПХБ представлено в таблице 2.

Таблица 2 — ВРЕМЯ УДЕРЖИВАНИЯ ИЗОМЕРОВ ПХБ

Номер пика (изомера)	Время, мин	
	абсолютное	относительное к ДДЭ
1	0,75	0,21
2	1,30	0,37
3	1,55	0,44
4	1,95	0,56
5	2,50	0,72
6	3,45	1,00
7	3,75	1,08
8	4,35	1,26
9	5,10	1,48
10	5,75	1,48
11	7,15	2,07
12	7,70	2,23
13	8,80	2,55
14	11,60	3,36

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Отбор проб почвы

10.1.1 Пробу почвы отбирают по ГОСТ 17.4.3.01 и по [2].

10.1.2 При отборе проб почвы должна быть определена протяженность и топография зон загрязнения, которая зависит от розы ветров по сезонам года, скорости и продолжительности ветров, периода выпадения осадков.

10.1.3 Участки для отбора проб почвы должны хорошо отражать структуру района исследования: рельеф, геологическое строение и гидрологические условия.

10.1.4 Объединенные пробы почвы, отобранные с участков, должны быть представительными. Площадки для отбора проб почвы должны быть размером 100 × 100 или 100 × 200 м, и объединенные пробы почвы должны составляться из единичных проб почвы, отобранных по методу конверта (четыре точки в углах площадки и одна в центре). Вокруг каждой из пяти точек делается еще по четыре прикопки.

10.1.5 Пробы почвы на целине необходимо отбирать на глубину 0— 5 см.

10.1.6 Отобранные пробы почвы необходимо зарегистрировать в журнале и пронумеровать, заполнив сопроводительный талон.

10.1.7 В качестве упаковочного материала для транспортировки и хранения отобранных проб почвы можно применять мешочки из хлопчатобумажной плотной ткани. На мешочке должны быть шпуры для завязки и пришитая полоска ткани, на которой пишут те же сведения, что и на сопроводительном талоне.

10.1.8 Необходимым условием при отборе проб почвы является предохранение их от вторичных загрязнений на всех этапах подготовки.

10.1.9 При отборе проб не следует употреблять пластмассовый инвентарь, тару и полиэтиленовую упаковку.

10.2 Подготовка экстракта из проб почвы

На весах взвешивают 10 г воздушно-сухой пробы почвы, помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, добавляют

20 см^3 дистиллированной воды и оставляют закрытой на 20—28 ч. Затем к увлажненной почве приливают 40 см^3 гексана и 10 см^3 ацетона. Параллельно готовят одну холостую пробу (бланковую), состоящую из смеси растворителей (гексан+ацетон), но без навески почвы. Смесь энергично перемешивают на аппарате для встряхивания в течение 1 ч. После экстракции жидкую и твердую части разделяют центрифугированием (10—15 мин при скорости 1500—2000 об/мин). Жидкую фазу сливают в делительную воронку вместимостью 500 см^3, а остаток почвы из центрифужной пробирки переносят в исходную коническую колбу с помощью 10 см^3 ацетона, добавляют 40 см^3 гексана и смесь перемешивают (встряхиванием) на аппарате в течение 30 мин. Затем смесь центрифугируют и жидкую часть сливают в делительную воронку с первой порцией. К экстракту в воронке добавляют 70—80 см^3 дистиллированной воды, встряхивают в течение 3—5 мин. Гексановый слой отделяют от водно-ацетонового слоя с помощью делительной воронки.

10.2.2 Фильтрование через сернокислый натрий

На технических весах взвешивают 20 г безводного сернокислого натрия и переносят его в химическую воронку диаметром 5—8 см, в которую предварительно помещен кусочек ваты, препятствующий просыпанию сернокислого натрия. Сернокислый натрий в химической воронке смачивают 5—7 см^3 гексана (до появления первой капли). Воронку помещают в коническую колбу, гексановый экстракт пропускают через сернокислый натрий. Недопустимо попадание сернокислого натрия в фильтрат. Водно-ацетоновый слой экстрагируют еще дважды по 10 см^3 гексана в течение 3—5 мин, пропуская каждый раз гексановый слой через сернокислый натрий. Водно-ацетоновый слой уничтожается.

10.2.3 Концентрирование экстрактов

Концентрирование экстрактов проводят на ротационном испарителе. Экстракты переносят в круглодонную колбу ротационного испарителя вместимостью 250 см^3, колбу подсоединяют к испарителю и помещают на водяную баню (приложение В). При концент-

рировании гексановых экстрактов температура бани должна быть 40—43 °С, экстракты концентрируют в течение 10—15 мин до уменьшения объема до 4—5 $см^3$ и проводят очистку серной кислотой.

10.2.4 Очистка экстрактов

Берут 4—5 $см^3$ концентрированного экстракта и переносят в делительную воронку вместимостью 25—30 $см^3$, добавляют 5—6 $см^3$ концентрированной серной кислоты, осторожно перемешивают в течение 1—2 мин, периодически открывая пробку. После разделения слоев в течение 5—10 мин серную кислоту (окрашенный слой) сливают. Очистку повторяют несколько раз до получения бесцветного слоя серной кислоты. Для удаления следов серной кислоты из гексанового экстракта к очищенному экстракту в делительную воронку добавляют дважды по 2 $см^3$ 0,5 %-го раствора бикарбоната натрия, осторожно перемешивают. После разделения слоев водный слой сливают, а гексановый экстракт промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Экстракт сушат фильтрованием через сернокислый натрий, 3—6 г которого помещены в воронку диаметром 3—4 см на подложку из обезжиренной ваты.

После фильтрования слой осушителя промывают 3 раза по 4—5 $см^3$ гексана (этими же порциями гексана промыта и делительная воронка).

Очищенный экстракт испаряют при комнатной температуре до объема 1 $см^3$ и отдают на хроматограф. В случае обнаружения хлорорганических пестицидов (ХОП) в пробах почвы проводят дополнительно операцию дегидрохлорирования для удаления ХОП.

10.2.5 Дегидрохлорирование

Очищенный гексановый экстракт (объем 2 $см^3$) подвергают щелочному дегидрохлорированию. Для этого раствор помещают в коническую колбу вместимостью 30—50 $см^3$ и добавляют 0,4—0,5 г плавленого едкого кали, 2 $см^3$ этилового спирта ректификата (96,4 %). Прибор для щелочного дегидрохлорирования — в приложении Г. Смесь нагревают в колбе с обратным холодильником, перемешивая и нагревая на магнитной мешалке при температуре 50—55 °С в течение 30 мин. После охлаждения смеси

холодильник снимают и шлиф холодильника смывают 1 $см^3$ гексана в эту же колбу, а затем всю смесь из колбы переносят в делительную воронку вместимостью 25—30 $см^3$. Колбу смывают 2 $см^3$ гексана, сливают гексан в эту же делительную воронку. К смеси в делительной воронке добавляют 4 $см^3$ дистиллированной воды для разрушения однофазной системы, осторожно перемешивают. Гексановый слой отделяют, а водно-спиртовой слой экстрагируют 2 $см^3$ гексана. Водно-спиртовой слой сливают и удаляют, объединенные гексановые экстракты промывают дважды 2 $см^3$ 1 %-го раствора серной кислоты для нейтрализации щелочи, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Очищенный гексановый экстракт сушат фильтрованием через 5 г безводного сернокислого натрия. Гексановые экстракты испаряют до объема 1 $см^3$ при комнатной температуре и проводят измерение методом газожидкостной хроматографии.

10.3 Приготовление растворов

10.3.1 Приготовление градуировочных растворов ПХБ (аттестованных смесей) с концентрацией 100 $мг/дм^3$

На аналитических весах взвешивают в стакане (бюксе) 0,01 г смеси изомеров ПХБ Арохлор 1254, наиболее часто встречающегося. Смесь переносят в мерную колбу (с хорошо притертой пробкой) вместимостью 100 $см^3$. Объем раствора доводят н-гексаном до метки на колбе, тщательно перемешивают. Так же готовятся по мере необходимости и остальные растворы ПХБ. Оценку погрешности приготовления градуировочных растворов проводят в соответствии с приложением Д.

10.3.2 Приготовление рабочего гексанового раствора ПХБ с концентрацией 1 $мг/дм^3$

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 0,5 $см^3$ раствора ПХБ (Арохлора 1254) с концентрацией 100 $мг/дм^3$. Объем раствора доводят н-гексаном до метки на колбе, хорошо перемешивают.

10.3.3 Условия хранения растворов

Все растворы хранятся в склянках с узким горлом с притертой пробкой и с наклеенными этикетками. Гексановые растворы ПХБ хранятся в холодильнике.

Растворы ПХБ с концентрацией 100 мг/дм^3 хранят не более года.

Растворы ПХБ с концентрацией 1 мг/дм^3 хранят не более двух месяцев.

10.4 Подготовка к работе газового хроматографа

10.4.1 Заполнение и кондиционирование хроматографических колонок проводятся в соответствии с инструкцией, прилагаемой к газовому хроматографу.

10.4.2 Перед выполнением измерений необходимо установить линейный диапазон детектирования (ЛДД) по градуировочным растворам, погрешность которых устанавливают по приложению Д.

10.4.3 Определение ЛДД и построение калибровочного графика проводят в соответствии с [3].

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 При выполнении измерений по определению массовой доли суммы изомеров ПХБ в пробах почвы осуществляют следующие операции.

11.1.1 Газожидкостный хроматограф включают (в соответствии с инструкцией на прибор) для прогревания не менее чем на 2 ч (для установления стабильного режима работы), затем вводят хроматографически чистый растворитель (по 5.3.3) объемом $4 \cdot 10^{-3}$ см^3 (4 мкл).

11.1.2 Вводят в хроматограф $4 \cdot 10^{-3}$ см^3 (4 мкл) аттестованной смеси (АС) (погрешность АС, равная 6 %, установлена в соответствии с приложением Д), получают хроматограмму (пример хроматограммы приведен в приложении Е).

11.1.3 Проводят хроматографирование по 11.1.2 два раза, при оптимальном режиме работы хроматографа высоты пиков должны совпадать.

11.1.4 Вводят в хроматограф холостую пробу (для исключения погрешностей за счет реактивов), приготовленную по 10.2.1. При этом если на хроматограмме есть пики, совпадающие с пиками на

хроматограмме, полученной при анализе проб почвы, их вычитают из пиков проб почвы.

11.1.5 Вводят в хроматограф $4 \cdot 10^{-3}$ $см^3$ (4 мкл) экстракта пробы почвы, приготовленного по 10.2.1, взятого из объема 1 $см^3$, и получают хроматограмму (пример хроматограммы приведен в приложении Ж).

11.1.6 При регистрации прибором уровней, превышающих линейный диапазон, пробу объемом 1 $см^3$ разбавляют гексаном до получения высот пиков, близких к стандарту Арохлор 1254, 1 $мг/дм^3$ (1 мкл/мл) по 11.1.2.

11.1.7 Операции по 11.1.3 повторяют в течение рабочего дня при проведении измерений (по 11.1.5 и 11.1.6) через каждые 10 вкалываний. По результатам измерений проводят оперативный контроль погрешности по 14.4—14.6.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Расчет массовой доли каждого изомера (суммы изомеров) ПХБ в пробе почвы проводят по результатам хроматограммы, где ее сигналы не искажены влияющими факторами пробы почвы, т. е. дегидрохлорированием удалены пестициды и другие мешающие вещества.

12.2 Наличие анализируемого изомера ПХБ в пробе почвы обнаруживают по абсолютному и относительному времени удерживания (согласно таблице 2).

12.3 Расчет массовой доли (x_1) ПХБ в пробе почвы в $млн^{-1}$ при наличии ЛДД проводят по высоте (площади) аналитического сигнала в сравнении с высотой (площадью) аналитического сигнала градуировочного раствора этого же изомера по формуле*

*Можно произвести расчет для каждого изомера отдельно, а потом результат суммировать, но тогда надо знать концентрацию каждого изомера в стандарте.

$$x_1 = \frac{C \cdot \sum h_x \cdot V \cdot K}{\sum h_{гр} \cdot p}, \qquad (1)$$

где C — концентрация Арохлора 1254 в градуировочном растворе, мкг/дм^3;

$\sum h_x$, $\sum h_{гр}$ — сумма высот (площадей) аналитических сигналов анализируемой пробы и градуировочного раствора, мм (кроме двух пиков 6 и 7 по порядку, совпадающих с ДДЭ);

V — объем гексанового экстракта, дм^3;

p — масса навески воздушно-сухой пробы почвы, кг;

K — множитель, определяемый каждым оператором в процессе внутреннего контроля аналитических измерений; рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{A_{вн}}{A_{обн}} \qquad (2)$$

($A_{вн}$ — количество ПХБ, внесенного в контрольный образец, мг; $A_{обн}$ — количество ПХБ, обнаруженного в контрольном образце, мг).

Конечный результат x при $P = 0{,}95$ представляют по формуле

$$x = x_1 \pm \Delta, \qquad (3)$$

где x_1 — массовая доля ПХБ в пробе почвы, рассчитанная по формуле (1), млн$^{-1}$;

Δ — показатель точности измерений, соответствующий диапазону, в который попадает величина x, млн$^{-1}$.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений оформляют записью в журнале по форме, приведенной в таблице 3.

Таблица 3 — ФОРМА ЗАПИСИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Дата	Шифр пробы	Номер опыта	Масса навески воздушно-сухой пробы почвы, г	Объем исследуемого раствора, $см^3$	Концентрация градуировочного раствора, мкг/$дм^3$	Сумма высот пиков градуировочного раствора, мм	Сумма высот пиков исследуемого раствора, мм	Массовая доля ПХБ в пробе почвы, $млн^{-1}$				
								1	2	3	4	5

14 КОНТРОЛЬ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1 Объектами контроля погрешности методики являются результаты измерений ПХБ, получаемые газохроматографическим методом в пробах почвы.

14.2 Качество анализа оценивается по достоверности получаемых результатов. Для этой цели необходимо осуществить первичный (оперативный и периодический) контроль погрешности качества анализов, проводимых по МВИ.

14.3 Контроль погрешности МВИ проводят по установленным нормативам оперативного контроля, рассчитанным на основе характеристики погрешности (и ее составляющих) для диапазона действия МВИ. Значения нормативов оперативного контроля погрешности МВИ приведены в таблице 4.

Таблица 4 — ЗНАЧЕНИЯ (%) НОРМАТИВОВ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ПОГРЕШНОСТИ МВИ

Определяемое вещество	Диапазон измерений, $млн^{-1}$	Норматив оперативного контроля		
		сходимости d	воспроизводимости D	погрешности МВИ при $P = 0,95$ K
Сумма высот изомеров ПХБ	0,01—10,0	31,0	42,0	50,0

14.4 Оперативный контроль сходимости результатов измерений состава проб ПХБ проводят при получении каждого результата измерения, предусматривающего проведение параллельных определений.

14.4.1 Оперативный контроль сходимости проводят методом сравнения расхождения n результатов параллельных определений $d_к$ при измерении пробы с нормативом оперативного контроля сходимости d.

Результаты измерений приводят в рабочем журнале.

14.4.2 Сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, если

$$d_к = x_{max,\ n} - x_{min,\ n} \le d, \qquad (4)$$

где $x_{max,\ n}$ и $x_{min,\ n}$ — соответственно максимальный и минимальный результаты из n параллельных определений, $млн^{-1}$;

d — норматив оперативного контроля сходимости (допускаемое расхождение между результатами параллельных определений), значения которого приведены в таблице 4.

14.4.3 Если соотношение $d_к \le d$ не выполняется, то выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

14.5 Оперативный контроль воспроизводимости проводят с использованием рабочих проб ПХБ.

14.5.1 Оперативный контроль воспроизводимости проводят методом сравнения расхождения $D_к$ двух результатов измерений (первичного $\bar{x}_1$ и повторного $\bar{x}_2$) одной и той же пробы, полученных в различных условиях, характеризующих применение МВИ в лаборатории, с нормативом оперативного контроля воспроизводимости D.

Результаты измерений приводят в рабочем журнале.

14.5.2 Воспроизводимость контрольных измерений признают удовлетворительной, если

$$D_к = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \le D, \qquad (5)$$

где $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$ — результаты анализа пробы;

D — норматив оперативного контроля воспроизводимости, значения которого приведены в таблице 4.

14.5.3 Если соотношение $D_к \le D$ не выполняется, то выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

14.6 Оперативный контроль погрешности МВИ (контроль точности)

14.6.1 Оперативный контроль точности МВИ проводят с применением АС ПХБ.

14.6.2 Оперативный контроль точности МВИ проводят методом сравнения результата контрольной процедуры $K_к$, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля $\bar{x}_{АС}$ и его аттестованным значением $C_{АС}$, с нормативом оперативного контроля точности K (значения K приведены в таблице 4).

Результаты контрольных измерений приводят в рабочем журнале.

14.6.3 Точность контрольного измерения $\bar{x}_{АС}$ признают удовлетворительной, если

$$K_к = |\bar{x}_{АС} - C_{АС}| \le K.$$

14.6.4 Если соотношение $K_к \le K$ не выполняется, то выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

КОЛБА Г-ОБРАЗНАЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭКСТРАКТОВ

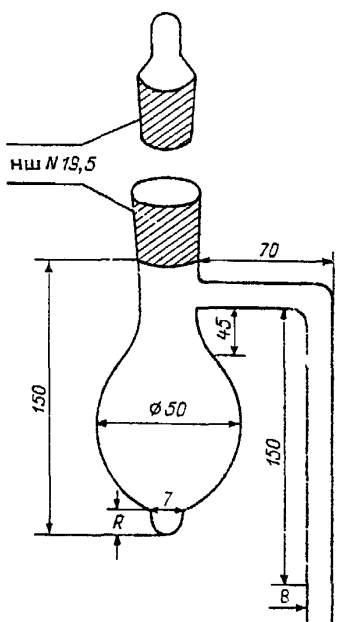
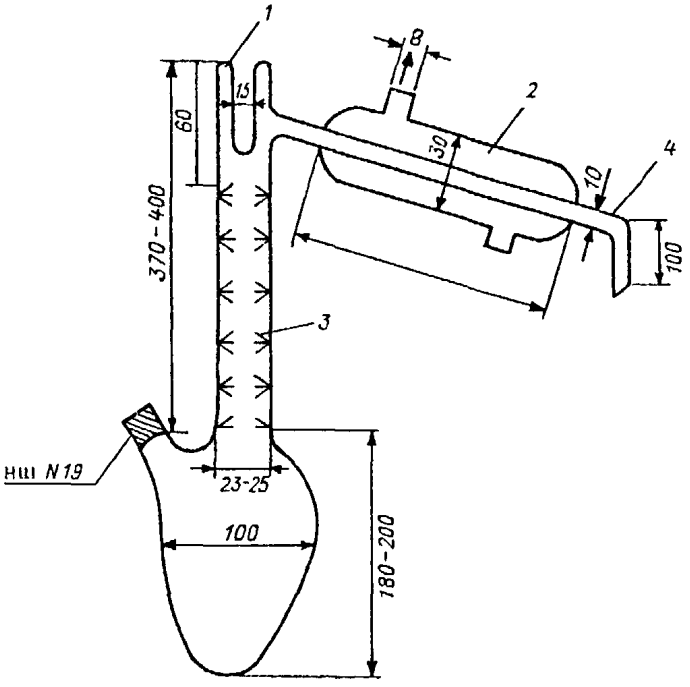


Рисунок А.1

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)

АППАРАТ ДЛЯ ПЕРЕГОНКИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

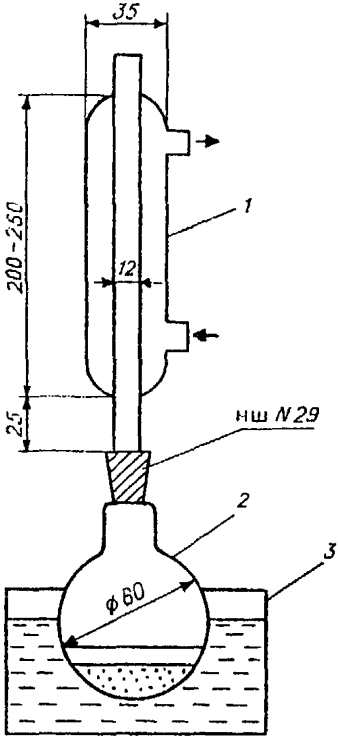


1 — паз для термометра; *2* — обратный холодильник; *3* — елочный дефлегматор; *4* — аллонж

Рисунок Б.1

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(обязательное)

АППАРАТ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАСТВОРОВ НА РОТАЦИОННОМ ИСПАРИТЕЛЕ

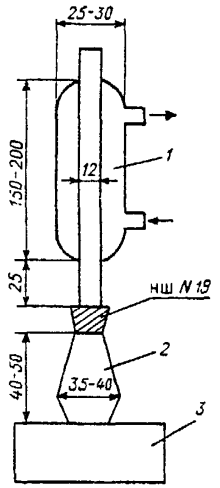


1 — обратный холодильник; *2* — колба для экстракции; *3* — водяная баня

Рисунок В.1

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(обязательное)

ПРИБОР ДЛЯ ЩЕЛОЧНОГО ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ



1 — обратный холодильник; *2* — колба;
3 — магнитная мешалка

Рисунок Г.1

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
(обязательное)

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ПОГРЕШНОСТИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГРАДУИРОВОЧНЫХ РАСТВОРОВ ПХБ

Д.1 Оценивание характеристики погрешности Δ приготовления растворов ПХБ с концентрацией 100 мг/дм^3 проводят по формуле

$$\Delta = C\sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}\ , \qquad (Д.1)$$

где C — приписываемая приготавливаемому из реактива раствору концентрация компонента, мг/дм^3;

Δm — погрешность взвешивания, кг;

m — навеска исходного реактива, кг;

$\Delta\mu$ — погрешность установления μ, %;

μ — массовая доля основного вещества в реактиве, %;

ΔV — отклонение вместимости колбы от номинала, см^3;

V — вместимость колбы, см^3.

Д.2 Оценивание погрешности Δ' приготовления гексанового раствора ПХБ с концентрацией 1 мг/дм^3 проводят по формуле

$$\Delta' = C'\sqrt{\left(\frac{\Delta V_{\text{п}}}{V'_{\text{п}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V'_{\text{к}}}{V'_{\text{к}}}\right)^2}\ , \qquad (Д.2)$$

где C' — приписываемая концентрация, мг/дм^3;

$\Delta V_{\text{п}}$ — отклонение вместимости пипетки, см^3;

$V'_{п}$ — объем раствора, отбираемого пипеткой, $см^3$;

Δ — погрешность приготовления раствора, $мг/дм^3$;

C — концентрация раствора на основе реактива, $мг/дм^3$;

$\Delta V'_{к}$ — отклонение вместимости колбы, $см^3$;

$V_{к}$ — вместимость колбы, $см^3$.

Д.3 Погрешность приготовления раствора ПХБ составляет 6,0 %.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е
(справочное)

ХРОМАТОГРАММА СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА АРОХЛОРА 1254

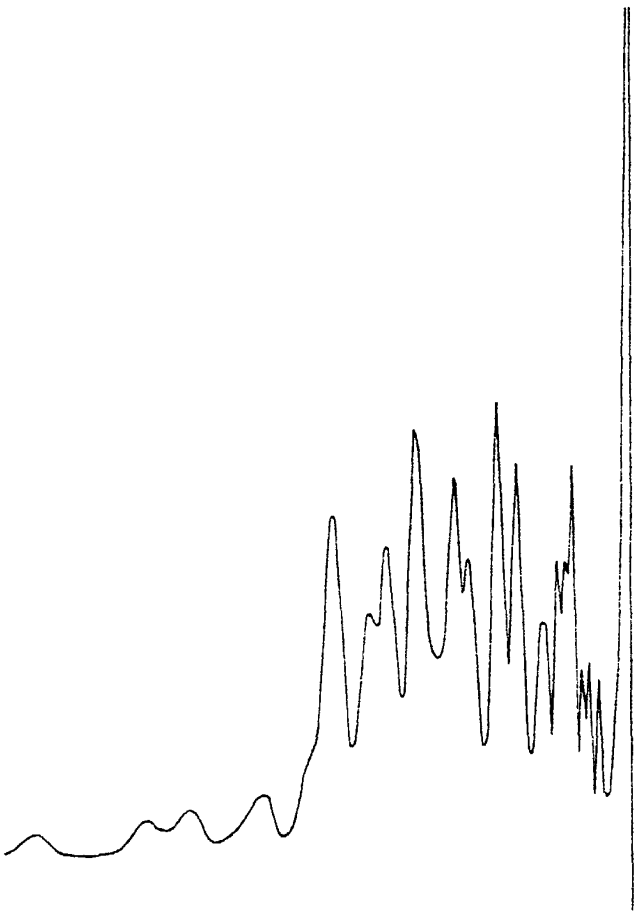


Рисунок Е.1

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж
(справочное)

ХРОМАТОГРАММА ПРОБЫ ПОЧВЫ

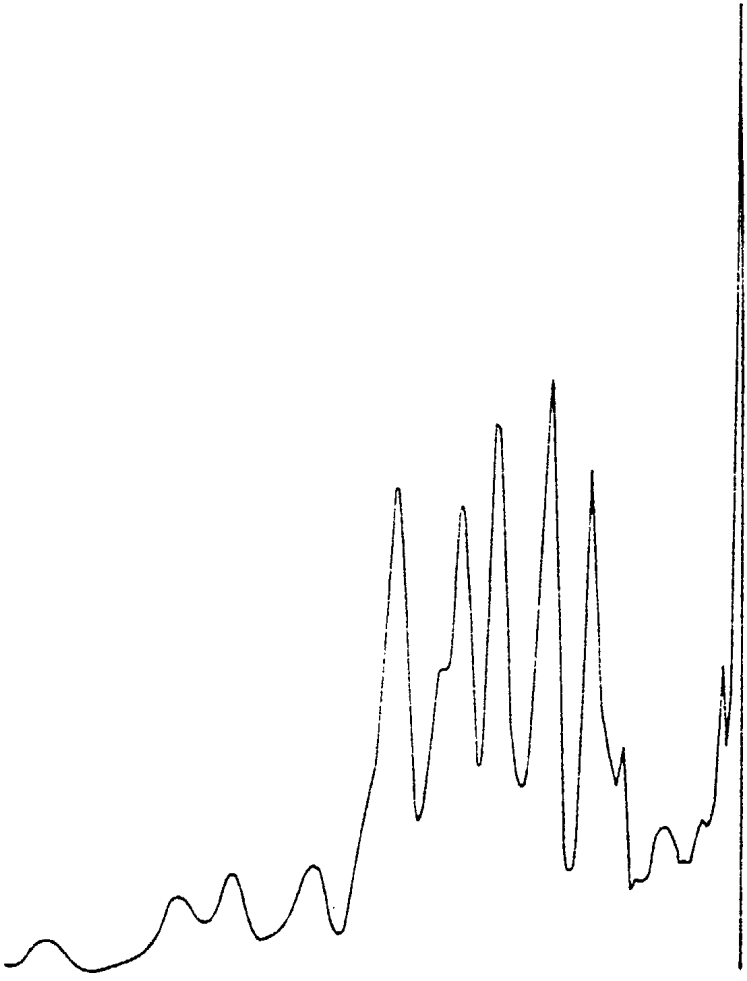


Рисунок Ж.1

ПРИЛОЖЕНИЕ И
(справочное)

БИБЛИОГРАФИЯ

1 Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. — Л.: Гидрометеоиздат, 1983. — С. 161—189.

2 Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами. — М.: Гидрометеоиздат, 1981. — С. 9—33.

3 Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв / Под ред. С. Г. Малахова. — М.: Гидрометеоиздат, 1983. — С. 67—68.

УДК 504.53.064.2(083.13) Т58 ОКСТУ

Ключевые слова: определение массовой доли, сумма изомеров, метод газожидкостной хроматографии

Лист регистрации изменений РД 52.18.578—97

Номер изменения	Номер листа (страницы)				Номер документа	Подпись	Дата внесения изменений	Дата введения изменений
	измененного	замененного	нового	аннулированного				

gost.e-ecolog.ru