РД 52.10.556—95

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Методические указания

Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси

Федеральная служба России по гидрометеорологии
и мониторингу окружающей среды
Москва
1996

gost.e-ecolog.ru

РД 52.10.556—95

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Методические указания

Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси

Федеральная служба России по гидрометеорологии
и мониторингу окружающей среды
Москва
1996

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 РАЗРАБОТАН	Государственным океанографическим институтом
2 РАЗРАБОТЧИКИ	С. Г. Орадовский, д-р хим. наук, проф. (руководитель темы); Г. Г. Лятиев, канд. хим. наук; И. С. Матвеева, канд. хим. наук; И. М. Кузнецова, В. В. Георгиевский, Т. В. Степанченко, Л. Н. Георгиевская, А. В. Игнатченко
3 УТВЕРЖДЕН	Росгидрометом 04.08.95 г.
4 ОДОБРЕН	секцией по методам мониторинга загрязнения Росгидромета, протокол № 4 от 05.06.95 г.
5 АТТЕСТОВАН	отделом метрологии и стандартизации НПО „Тайфун", аттестаты №№ 6—95, 7—95, 8—95 и 9—95 от 12.05.95 г.
6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН	ЦКБ Росгидромета за № 556 от 08.08.95 г.
7 ВВЕДЕН	ВПЕРВЫЕ

СОДЕРЖАНИЕ

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Определения 2
4 Обозначения и сокращения 3
5 Следовые элементы (железо, марганец, хром, никель) 4
5.1 Нормы погрешности измерений 5
5.2 Метод количественного химического анализа (КХА) 5
5.3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы 6
5.4 Подготовка к выполнению КХА 7
5.5 Выполнение КХА 8
5.6 Вычисление результатов КХА и их оформление 9
5.7 Оперативный контроль погрешности измерений по методике 10
5.8 Затраты рабочего времени на проведение КХА 10
6 Синтетические поверхностно-активные вещества 10
6.1 Нормы погрешности измерений 11
6.2 Метод КХА 11
6.3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы 11
6.4 Подготовка к выполнению КХА 12
6.5 Выполнение КХА 15
6.6 Вычисление результатов КХА и их оформление 17
6.7 Оперативный контроль погрешности измерений по методике 17
6.8 Затраты рабочего времени на проведение КХА 18
7 Нефтяные углеводороды 18
7.1 Нормы погрешности измерений 19
7.2 Метод КХА 19
7.3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы 19
7.4 Подготовка к выполнению КХА 21
7.5 Выполнение КХА 24
7.6 Вычисление результатов КХА и их оформление 25
7.7 Оперативный контроль погрешности измерений по методике 25
7.8 Затраты рабочего времени на проведение КХА 26
8 Фенолы 26
8.1 Нормы погрешности измерений 26
8.2 Метод КХА 26

8.3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы 27
8.4 Подготовка к выполнению КХА 29
8.5 Выполнение КХА 34
8.6 Вычисление результатов КХА и их оформление 38
8.7 Оперативный контроль погрешности измерений по методике 39
8.8 Затраты рабочего времени на проведение КХА 39
9 Требования безопасности 40
10 Требования к квалификации исполнителей 40
11 Условия выполнения КХА 40
Приложение А Отбор проб донных отложений и взвеси 41
Приложение Б Контроль характеристик погрешности методик 43
Приложение В Библиография 46

ВВЕДЕНИЕ

В таблице глубоководных гидрологических и гидрохимических наблюдений ТГМ-3М (существующей в системе ОГСН Росгидромета форме представления данных информации о качестве абиотических объектов морской среды) в основном отражено состояние водных масс, а твердофазным объектам — донным отложениям (ДО) и морской взвеси — придается существенно меньшее значение, и, например, работы по определению в них загрязняющих веществ (ЗВ) „де факто" носят преимущественно факультативный характер. Основными причинами такого положения являются как недооценка важности получения сведений о качестве твердофазных морских объектов среды (не случайно до настоящего времени нет официальных ПДК вредных веществ в них), так и отсутствие соответствующих, метрологически аттестованных методик и, кроме того (что немаловажно), нехватка (а в последние годы и дороговизна) оборудования и материалов.

Вместе с тем важность определения ЗВ в морских ДО, а также во взвеси невозможно переоценить, поскольку научными исследованиями установлено: оценка уровня загрязнения моря, особенно в шельфовых, прибрежных, мелководных, морских устьевых и других регионах, недостаточна, неполна, занижена и, следовательно, не отражает действительного уровня без сведений о содержании ЗВ в ДО и, особенно, в морской взвеси. Эти сведения нужны также для балансовых и прогностических расчетов, представляющих собой необходимый и чрезвычайно важный элемент работы по мониторингу загрязненности морской среды.

Настоящий РД призван в какой-то степени решить очерченную проблему в методическом аспекте. В документ включены метрологически аттестованные методики определения в ДО и морской взвеси следовых (тяжелых) элементов (СЭ), синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ), нефтяных углеводородов (НУВ) и фенолов различных типов. Методики соответствуют современному аналитическому уровню морской химии и вместе с тем предполагают применение достаточно доступных типов приборов (газовый хроматограф, ИК- и атомно-абсорбционный спектрофотометры) и оборудования (фильтрационная установка, центрифуга и т. д.).

Следует подчеркнуть, что, так же как при анализе морской воды, получение достоверных данных возможно лишь при точном соблюдении прописей, регламентирующих как ход исследования проб ДО и морской взвеси, так и их отбор, причем последний тре-

бует никак не меньшего, чем анализ, внимания, так как допущенные при пробоотборе (и пробоподготовке) ошибки и оплошности уже невозможно исправить на последующих стадиях определения.

Внедрение данного РД в практику работы сети ОГСН, включение определяемых по нему показателей загрязненности твердофазных объектов морской среды в информационные материалы по гидрохимическому мониторингу будут способствовать существенному повышению их полноты и комплексности. Следовательно, даваемые на их основе оценки загрязненности морской среды будут более адекватно отражать ее действительное состояние.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Методические указания Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси

Дата введения 1996-07-01

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий РД включает методические указания по определению следующих ЗВ: СЭ (железа, марганца, хрома, никеля), СПАВ [анионных (АПАВ), катионных (КПАВ), неионных (НПАВ)], НУВ и токсичных фенолов (алкил-, нитро- и хлорпроизводных) в пробах морских донных отложений и взвеси и устанавливает порядок проведения химических анализов.

Указания настоящего РД подлежат применению в химических лабораториях управлений по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, научно-исследовательских учреждений Росгидромета, других организаций Российской Федерации, проводящих химический мониторинг загрязнения морей России и Мирового океана.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем РД использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 949—73. Баллоны стальные малого и среднего объема для газов

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

ГОСТ 3022—80. Водород технический

ГОСТ 3118—77. Кислота соляная

ГОСТ 4139—75. Калий роданистый

ГОСТ 4165—78. Медь (II) сернокислая 5-водная

ГОСТ 4166—76. Натрий сернокислый безводный

ГОСТ 4201—79. Натрий углекислый кислый

ГОСТ 4204—77. Кислота серная

ГОСТ 4220—75. Калий двухромовокислый

ГОСТ 4328—77. Натрия гидроокись

ГОСТ 4461—77. Кислота азотная

ГОСТ 4528—78. Кобальт (II) азотнокислый 6-водный
ГОСТ 5496—78. Трубки резиновые технические
ГОСТ 5815—77. Ангидрид уксусный
ГОСТ 5955—75. Бензол
ГОСТ 7402—84. Электровентиляторы бытовые
ГОСТ 9147—80. Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
ГОСТ 11125—84. Кислота азотная особой чистоты
ГОСТ 14261—77. Кислота соляная особой чистоты
ГОСТ 14707—69. Насосы вакуумные механические типа НРВ
ГОСТ 15150—69. Машины, приборы и другие технические изделия
ГОСТ 18300—87. Спирт этиловый ректификованный технический
ГОСТ 20288—74. Углерод четыреххлористый
ГОСТ 20298—74. Смолы ионообменные. Катиониты
ГОСТ 23932—79. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные
ГОСТ 24104—88. Весы лабораторные общего назначения и образцовые
ГОСТ 24363—80. Реактивы. Калия гидроокись
ГОСТ 25336—82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 29169—91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ГОСТ 29 227—91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Ч. 1. Общие требования
ГОСТ 29228—91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Ч. 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания
ГОСТ 29229—91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Ч. 3. Пипетки градуированные со временем ожидания 15 с
ГОСТ 29230—91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Ч. 4. Пипетки выдувные
ОСТ 6-01-301. Гидроксид калия. Технические условия

3 ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящем РД применяются следующие термины:

— аналитический раствор—раствор, полученный в процессе выполнения анализа согласно прописи методики, содержащий

анализируемое ЗВ и подлежащий непосредственному измерению на приборе;

— нефтяные углеводороды — неполярные и малополярные углеводороды, содержащиеся в нефти и продуктах ее переработки, не сорбирующиеся на оксиде алюминия;

— синтетические поверхностно-активные вещества — органические соединения ионного либо молекулярного строения, обладающие поверхностно-активными и моющими свойствами. По знаку заряда активной части молекулы (−, 0, +) различают анионные, неионные и катионные синтетические поверхностно-активные вещества;

— *следовой элемент* — химический элемент (металл, металлоид), присутствующий в окружающей среде в микроколичествах (в соответствующей геохимической форме);

— фенолы (оксиарены) — органические соединения ароматического ряда, содержащие связанную непосредственно с ядром гидроксильную группу общей формулы



(при R = Cl — хлорфенолы, R = NO_2— нитрофенолы, R = *Alk* — алкилфенолы).

4 ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем РД применяются следующие обозначения и сокращения:

c — концентрация ЗВ в АР, мкг/см^3;

m — масса определяемого ингредиента в объеме АР, мкг;

$m_{хр}$ — масса введенного в хроматограф („вколотого") фенола, мкг;

v — объем АР или вытяжки, дм^3 (при определении СПАВ), см^3 (НУВ) или мм^3 (фенолы);

$v_{хр}$ — объем введенного в хроматограф шприцем АР, мм^3;

A — коэффициент разбавления АР;

C — концентрация ЗВ в пробах ДО или взвеси;

K — градуировочный коэффициент, котангенс угла наклона градуировочного графика (применяют для вычисления результатов анализа вместо ГГ);

$K_ф$ — коэффициент, учитывающий недоизвлечение фенолов и квотирование АР, равный 2 для хлор- и нитрофенолов (извлечение 100 %) и 3 для алкилфенолов (извлечение 50 %);

M — масса высушенной анализируемой пробы ДО („сухая масса"), г;

P — масса анализируемой пробы взвеси, г;

S, h, a — соответственно площадь, высота и ширина (на уровне полувысоты) хроматографического пика, $см^2$, см и см;

V — объем профильтрованной воды, л (при анализе морской взвеси);

X — концентрация ЗВ в АР, мкг/$дм^3$;

АА — атомная абсорбция (метод химического анализа);

ААС — атомно-абсорбционный спектрофотометр;

АР — аналитический раствор;

ВУ — время удерживания компонента (хроматографический параметр);

ГГ — градуировочный график;

ГР — градуировочный раствор;

ГСО — государственный стандартный образец;

ДО — донные отложения;

ДЭЗ — детектор электронного захвата (хроматографа);

ЗВ — загрязняющее вещество;

КХА — количественный химический анализ;

НОКХП — норматив оперативного контроля характеристик погрешности методики;

НП — нефтепродукты;

НУВ — нефтяные углеводороды;

ОВУ — относительное время удерживания (частное от деления ВУ компонента на ВУ другого компонента, выбранного за точку отсчета);

СЭ — следовые элементы;

СПАВ — синтетическое поверхностно-активное вещество;

АПАВ — анионное СПАВ;

КПАВ — катионное СПАВ;

НПАВ — неионогенное СПАВ;

ПИД — пламенно-ионизационный детектор (хроматографа);

ПК — поправочный коэффициент к концентрации приготовленного раствора;

ТВР — температурно-временной режим (атомно-абсорбционного спектрофотометра);

чел-ч — человеко-час.

5 СЛЕДОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (ЖЕЛЕЗО, МАРГАНЕЦ, ХРОМ, НИКЕЛЬ)

Определение СЭ, в частности металлов, является одной из главнейших задач химического мониторинга. Хром и никель — одни из наиболее токсичных элементов, поступающих в морскую

среду как при естественных процессах, так и в результате антропогенного воздействия. Железо и марганец менее токсичны, но оказывают существенное влияние на геохимическое поведение других СЭ, в том числе хрома и никеля. Необходимость анализа на СЭ твердофазных объектов морской среды — ДО и взвеси — диктуется высокой сорбируемостью этих ингредиентов (из охватываемых данной методикой — особенно хрома и никеля).

Используемый в данной методике АА метод определения элементов характеризуется высокой чувствительностью, избирательностью и относительной простотой.

5.1 Нормы погрешности измерений

Числовые значения показателей погрешности измерений методики приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Характеристики погрешности методики

Элемент	Диапазон измерений, 10^{-3} ‰ (мкг/г)	Составляющая погрешности, %			Погрешность методики (при $p = 0,95$), %
		случайная		систематическая (правильность)	
		Сходимость при $p = 0,68$	Воспроизводимость при $p = 0,95$		
Марганец	от 20 до 200	11,0	10,0	11,0	25,0
Железо	250 1000	28,0	25,0	14,0	58,0
Хром	5 10	28,0	23,0	12,0	49,0
	11 50	15,0	16,0	17,0	35,0
Никель	10 100	12,0	13,0	15,0	29,0

Примечание — В данной таблице, а также в таблицах 4, 6 и 8 приведены значения погрешности методики КХА соответствующих ЗВ в пробах ДО. Значения погрешности в случае взвеси не превышают аналогичных для ДО.

5.2 Метод количественного химического анализа (КХА)

Метод основан на разложении проб ДО и взвеси смесью азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 3 („царская водка") с последующим определением СЭ на ААС с непламенной атомизацией.

Мешающего влияния на анализ посторонних веществ не выявлено.

5.3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

Для выполнения анализа применяют:

— ААС любой марки с непламенной атомизацией проб и дейтериевым корректором;

— весы лабораторные, 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г (аналитические), например по ГОСТ 24104;

— весы лабораторные, 4-го класса точности (технические), например по [1] (приложение В);

— сушильный шкаф, по [2];

— электроплитку с закрытой спиралью и регулятором температуры, типа ПЭК-800/3, по [3];

— флаконы полиэтиленовые, широкогорлые, вместимостью 0,1 $дм^3$, по [4];

— водоструйный насос (по ГОСТ 25336) или вакуумный типа НВЭ, по [5];

— колбу Бунзена, по [6];

— колбы мерные, 2-го класса точности, вместимостью 50 $см^3$, по ГОСТ 1770;

— пипетки 2-го класса точности, вместимостью 2, 5 и 10 $см^3$, по ГОСТ 29169, ГОСТ 29227, ГОСТ 29228, ГОСТ 29229 и ГОСТ 29230;

— чашки Петри диаметром 50 мм, по ГОСТ 23932;

— стаканы химические на 50 $см^3$, по ГОСТ 23932;

— стекла часовые диаметром 50 мм;

— асбестовую сетку;

— ступку фарфоровую с пестиком, по ГОСТ 9147;

— фильтры мембранные типа „Сынпор";

— сита капроновые с размером ячейки 0,2 и 1,5 мм;

— промывалку пластмассовую, по [7];

— шпатель, по ГОСТ 9147;

— склянки стеклянные, медицинские, с пластмассовыми пробками, вместимостью 10—15 $см^3$;

— кислоту азотную, концентрированную, ос. ч., по ГОСТ 11125;

— кислоту соляную, концентрированную, ос. ч., по ГОСТ 14261;

— воду деионизированную, по [8];

— стандартные образцы растворов металлов типа ГСОРМ-1 (по [9]) и ГСОРМ-2 (по [10]);

— азот газообразный, ос. ч., или поверочный нулевой газ (ПНГ), по [11].

5.4 Подготовка к выполнению КХА

5.4.1 Методы приготовления реактивов

5.4.1.1 Раствор азотной кислоты, 1 %, готовят смешением 10 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 1 $дм^3$ деионизированной воды.

5.4.1.2 Смесь азотной и соляной кислот (1 : 3) готовят смешением 1 объемной части концентрированной азотной кислоты и 3 объемных частей концентрированной соляной кислоты. Смесь готовят непосредственно перед анализом.

5.4.2 Подготовка посуды к анализу

Всю применяемую в анализе посуду моют концентрированной азотной кислотой и ополаскивают несколько раз деионизированной водой. Так же очищают капроновые сита. Смывные воды контролируют на содержание элементов на ААС.

5.4.3 Методы приготовления градуировочных растворов (ГР)

5.4.3.1 ГР № 1

В мерную колбу на 50 $см^3$ вносят 5 $см^3$ ГСОРМ-2 с концентрациями железа, никеля и хрома 1 мг/$см^3$, подкисляют 1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и объем доводят до метки деионизированной водой; 1 $см^3$ этого раствора содержит по 100 мкг железа, никеля и хрома.

5.4.3.2 ГР №2

В мерную колбу на 50 $см^3$ вносят 5 $см^3$ ГСОРМ-1 с концентрацией марганца 1 мг/$см^3$, подкисляют 1 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и объем доводят до метки деионизированной водой; 1 $см^3$ этого раствора содержит 100 мкг марганца.

5.4.3.3 ГР № 3

В 5 колб вместимостью 50 $см^3$ помещают 0,10; 0,20; 0,40; 1,00 и 2,00 $см^3$ ГР № 1, подкисляют азотной кислотой и объемы доводят до метки деионизированной водой. Полученные ГР № 3а-д содержат соответственно по 0,20; 0,40; 0,80; 2,00 и 4,00 мкг/$см^3$ железа, никеля и хрома.

5.4.3.4 ГР № 4

В 3 колбы вместимостью 50 $см^3$ помещают 1,00; 2,00 и 4,00 $см^3$ ГР № 2, подкисляют азотной кислотой и объемы доводят до метки

деионизированной водой. Полученные ГР № 4а—в содержат соответственно 2,00, 4,00 и 8,00 мкг/см^3 марганца.

5.4.4 Установление градуировочных характеристик метода

Градуировочные графики строят по средним измеренным значениям АА по каждому элементу в координатах „атомная абсорбция — концентрация элемента в пробе, мкг".

5.4.5 Подготовка ААС к работе

Включение, настройку прибора, юстировку ламп и графитового атомизатора производят согласно прилагаемой к прибору инструкции.

Основные рабочие параметры прибора и температурно-временной режим (ТВР) должны соответствовать приведенным в таблице 2.

Таблица 2

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Высушивание		Озоление		Атомизация	
			Температура	Время, с	Температура	Время, с	Температура	Время, с
Железо	248,3	0,7	150	20	1200	20	2500	10
Никель	232,0	0,7	150	20	1200	20	2660	10
Хром	357,9	0,7	150	20	1200	20	2660	10
Марганец	279,5	0,7	150	20	1000	20	2600	10

Примечание — Параметры указаны для ААС фирмы Перкин-Эльмер, мод. 503 (США).

5.5 Выполнение КХА

5.5.1 Проведение анализа

Около 5 г пробы ДО , отобранной и подвергнутой предварительной подготовке согласно приложению А, высушивают до постоянной массы в чашке Петри в сушильном шкафу при температуре 100 °С. После охлаждения осадок скоблят без нажима пластмассовым или фарфоровым шпателем и затем просеивают через капроновое сито с размером ячейки 0,2 мм. Навеску пробы, не превышающую 0,5 г, взвешивают на аналитических весах и помещают в химический стакан. Добавляют 5 см^3 свежеприготовленной смеси азотной и соляной кислот, закрывают стакан часовым стеклом, ставят на плитку, покрытую асбестовой сеткой и нагре-

вают 2 ч при температуре 100 °С. Затем часовое стекло сдвигают на сторону, чуть приоткрывая стакан, и продолжают нагрев до полного упаривания кислот и образования влажноватого остатка. После охлаждения остаток с помощью деионизированной воды переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Часовое стекло и стакан тщательно ополаскивают деионизированной водой в ту же колбу и объем доводят до метки деионизированной водой. Полученный АР анализируют на ААС.

Фильтр (фильтры) со взвесью высушивают на воздухе, взвешивают (факультатив) и помещают в химический стакан. Добавляют 1 $см^3$ смеси кислот, накрывают стакан часовым стеклом и медленно упаривают, как это описано для ДО. Объем АР 25 или 50 $см^3$.

5.5.2. Холостые определения

Для определения фона реактивов в химический стакан помещают 5 $см^3$ смеси кислот и проводят все вышеописанные этапы обработки. Соответственно для контроля чистоты фильтров берут 3—5 исходных фильтров (т. е. без взвеси) и подвергают их всем аналитическим операциям.

5.5.3 Проведение измерений

Анализ проб на ААС ведут в режиме абсорбции. Аликвоты АР вводят в графитовый атомизатор с помощью микрошприца. Определение ведут в режиме непрерывной подачи азота в атомизатор. В случае, если значения абсорбции велики и не ложатся на прямой участок ГГ, АР необходимо разбавить. (При этом следует учитывать, что уменьшение абсорбции при разбавлении не пропорционально величине разбавления.)

5.6 Вычисление результатов КХА и их оформление

По измеренному значению АА с помощью ГГ находят массы железа, марганца, никеля и хрома в навеске пробы. В случае, если по какому-либо элементу проводилось разбавление проб, полученную концентрацию необходимо умножить на коэффициент разбавления.

Для расчета концентрации (10^{-3} ‰) элементов в образцах пользуются формулой

$$c = \frac{m\,A}{M\ (\text{или}\ P)}\ . \qquad (5.1)$$

При выражении концентрации элементов во взвеси в $мкг/дм^3$ в формулу вместо P следует ввести V.

5.7 Оперативный контроль погрешности измерений по методике

Для данной методики установлены значения нормативов оперативного контроля характеристик погрешности (НОКХП) (при использовании метода добавок), приведенные в таблице 3.

Таблица 3

Элемент	Диапазон измерений, 10^{-3} ‰	НОКХП методики, %		
		Сходимость при $p = 0,95$ d	Воспроизводимость при $p = 0,95$ D	Погрешность при $p = 0,95$ F
Марганец	от 20 до 200	20,5	14,0	30,0
Железо	250 1000	78,0	35,0	70,0
Хром	5 10	75,0	39,0	59,0
	11 50	42,0	22,0	42,0
Николь	10 100	33,0	18,0	35,0

Примечания:

1 В данной таблице, а также в таблицах 5, 7 и 11 приведены значения НОКХП методик КХА ЗВ в пробах ДО. Для взвеси соответствующие значения не превышают аналогичных для ДО.

2 Процедура проведения оперативного контроля изложена в приложении Б.

5.8 Затраты рабочего времени на проведение КХА

Для подготовки к анализу требуется 14 чел-ч, в том числе на:
— отбор проб донных отложений — 1;
— фильтрацию — 2;
— подготовку посуды, фильтров — 3;
— подготовку ААС к работе — 2;
— построение ГГ — 1;
— химическое разложение проб донных отложений — 3;
— химическое разложение проб взвеси — 1,5;
— выполнение измерений 1 пробы — 0,5.

Для выполнения анализа 1, 10 и 100 проб отложений требуется соответственно 5; 20 и 200 чел-ч (без учета времени на фильтрование воды для сбора взвеси, на что требуется дополнительно от 0,5 до 2 чел-ч).

6 СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Попадающие в морскую среду СПАВ концентрируются на поверхности раздела фаз вода —ДО и вода — взвесь (при этом вслед-

ствие дифильности молекул сорбатов тип твердой фазы — минеральный или органический — не имеет значения), накапливаясь, таким образом, в твердых матриксах. С учетом этого задачу оценки содержания СПАВ в морских ДО и взвеси следует считать весьма актуальной.

6.1 Нормы погрешности измерений

Численные значения характеристик погрешности методики по результатам ее метрологической аттестации приведены в таблице 4.

Таблица 4 — Характеристики погрешности методики

Определяемое вещество	Диапазон измерений, 10^{-3} ‰	Составляющая погрешности, %			Погрешность методики (при $p = 0,95$), %
		случайная		систематическая (правильность)	
		Сходимость при $p = 0,68$	Воспроизводимость при $p = 0,95$		
АПАВ	от 1,0 до 30,0	7,0	6,0	12,6	19,3
КПАВ	1,0 30,0	8,0	8,0	20,0	26,5
НПАВ	2,0 100	9,00	9,0	20,4	28,0

6.2 Метод КХА

Метод основан на извлечении СПАВ из проб ДО и взвеси водой (АПАВ и НПАВ) или изопропиловым спиртом (КПАВ), деривативации их этилендиаминатом меди (АПАВ) или тетрароданокобальтатом калия (НПАВ, КПАВ), переведении образующихся металлсодержащих комплексов СПАВ в апротонный растворитель (хлороформ, бензол) и измерении поглощения соответственно меди и кобальта на ААС.

6.3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

Для выполнения анализа применяют:
—ААС (согласно 5.3);
— весы аналитические (согласно 5.3);
— весы технические (согласно 5.3);

— pH-метр марки „pH-121" (по [12]) либо другой такого же класса;
— магнитную мешалку с подогревом ММЗМ, по [13];
— штатив лабораторный ШЛ с лапками и кольцами, по [14];
— воронку делительную на 500 $см^3$ (по ГОСТ 23932) и на 1 $дм^3$ (по ГОСТ 23932);
— пипетки, по ГОСТ 29169, ГОСТ 29227, ГОСТ 29228, ГОСТ 29229 и ГОСТ 29230;
— колбы мерные на 500 $см^3$ (по ГОСТ 1770) и на 250 $см^3$ (по ГОСТ 1770);
— склянки на 10—25 $см^3$ с полиэтиленовыми пробками (медицинские) либо колбы со шлифом той же вместимости (для хранения экстрактов), по ГОСТ 25336;
— фильтры бумажные, тип ФОМ, по [15];
— капилляры стеклянные (пипетки Пастера) — трубки диаметром 5—7 мм с оттянутым концом длиной 60—80 мм;
— вату стеклянную;
—колонку ионообменную, по [16];
— стандартные вещества:
— додецилсульфат натрия, ч., по [17];
— цетилпиридинийхлорид 1-водный, ч., по [18];
— неонол АФ-14 (г. Шебекино);
— сульфат меди 5-водный, х.ч., по ГОСТ 4165;
— этилендиамин, ч., по [19];
— хлороформ медицинский;
— азотную кислоту, чда, по ГОСТ 4461;
— роданид калия, ч., по ГОСТ 4139;
— нитрат кобальта 6-водный, чда, по ГОСТ 4528;
— бензол, х. ч. или чда, по ГОСТ 5955;
— хлорид аммония, ос. ч., по [20];
— гидроксид калия, ос. ч, по ОСТ 6-01-301;
— спирт изопропиловый, по [21];
— катионит КУ-2 (по ГОСТ 20298) или аналог.

6.4 Подготовка к выполнению КХА

6.4.1 Методы приготовления реактивов

6.4.1.1 Приготовление реактивов для определения АПАВ

Раствор сульфата бис(этилендиамин) меди готовят растворением 62,3 г сульфата меди, 49,6 г сульфата аммония и 45,1 г этилендиамина в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 $дм^3$. Объем раствора доводят водой до метки. Реактив хранят в холодильнике не более 3 мес.

Хлороформ, применяемый как экстрагент, промывают в делительной воронке разбавленной азотной кислотой (1 : 10) при соотношении хлороформ : кислота (10—20) : 1, затем фильтруют водой через вату.

6.4.1.2 Приготовление реактивов для определения КПАВ

Раствор тетрароданокобальтата калия готовят растворением по отдельности 280 г нитрата кобальта в 200 $см^3$ дистиллята и 790 г роданида калия в 500 $см^3$ горячего (70—80 °С) дистиллята. Растворы сливают вместе и после остужения до комнатной температуры промывают в делительной воронке трижды по 50 $см^3$ бензола и фильтруют через бумажный фильтр.

6.4.1.3 Приготовление реактивов для определения НПАВ

Раствор тетрароданокобальтата калия готовят согласно 6.4.1.2.

Раствор гидроксида калия получают растворением 560 г щелочи в дистилляте и доведением объема до 1 $дм^3$ после охлаждения смеси до комнатной температуры. Концентрация приготовления раствора 10 моль/$дм^3$.

6.4.2 Подготовка посуды к анализу

Вся применяемая в анализе посуда, включая склянки для хранения экстрактов, должна быть проверена на чистоту. Для этого вымытую и высушенную посуду ополаскивают растворителем (при определении АПАВ — хлороформом, КПАВ и НПАВ — бензолом), смывки проверяются ААС на отсутствие соответствующего металла.

6.4.3 Подготовка катионита

Потребное количество катионообменной смолы выдерживают 20 ч в растворе азотной кислоты концентрации 2 моль/$дм^3$, после чего этой смолой заполняют колонку. Слой должен составлять около 15 см. Для освобождения сорбента от пыли и мелких фракций через колонку со смолой снизу вверх пропускают дистиллят — с такой скоростью, чтобы смола была во взвешенном состоянии. Отмывку ведут до отсутствия взвеси в отходящей воде. Затем смолу промывают дистиллятом обычным образом (сверху вниз) до нейтральной реакции промывных вод по индикаторной бумаге.

6.4.4 Методы приготовления ГР

6.4.4.1 Приготовление ГР для определения АПАВ

ГР № 1 додецилсульфата натрия готовят растворением 250 мг реактива в дистилляте в мерной колбе на 250 $см^3$. Концентрация АПАВ в этом растворе 1 мг/$см^3$.

ГР № 2 получают разбавлением предыдущего раствора в 125 раз. Концентрация АПАВ в ГР № 2 равна 8 мкг/см^3. Раствор готовят в день построения ГГ.

Для приготовления ГР № 3—6 в ряд мерных колб вместимостью 250 см^3 вносят 0,5; 2; 4 и 8 см^3 раствора № 2 и доводят объемы до метки. Концентрации растворов соответственно равны 16; 64; 128 и 256 мкг/дм^3.

6.4.4.2 Приготовление ГР для определения КПАВ

ГР № 1 цетилпиридинийхлорида готовят растворением 526,5 мг реактива в дистилляте в мерной колбе на 500 см^3. Концентрация КПАВ в этом растворе 1 мг/см^3. Время, в течение которого раствор устойчив, не ограничено.

ГР № 2 получают разбавлением предыдущего раствора в 125 раз. Концентрация КПАВ в ГР № 2 равна 8 мкг/см^3. Раствор готовят в день построения ГГ.

ГР № 3—6 готовят внесением 0,5; 2; 4 и 8 см^3 раствора № 2 в мерные колбы вместимостью 250 см^3 и доведением объемов дистиллятом до метки. Концентрации растворов соответственно равны 16; 64; 128 и 256 мкг/дм^3.

6.4.4.3 Приготовление ГР для определения НПАВ

ГР № 1 неонола АФ-14 готовят растворением 518 мг препарата в дистилляте в мерной колбе вместимостью 250 см^3. Раствор устойчив около 3 мес.

ГР № 2 получают разбавлением предыдущего раствора в 125 раз. Концентрация НПАВ в ГР № 2 равна 16 мкг/см^3. Раствор готовят в день построения ГГ.

ГР № 3—6 получают внесением 1; 3; 6 и 10 см^3 ГР № 2 в мерные колбы на 250 см^3 и доведением объемов до метки дистиллятом. Концентрации НПАВ в этих растворах соответственно равны 64; 192; 384 и 640 мкг/дм^3.

Каждый ГР для всех типов СПАВ готовят параллельно не менее 3 раз.

6.4.5 Установление градуировочных характеристик метода

Каждый из ГР под номерами 3—6 подвергают тем же операциям анализа, что и объединенные вытяжки из проб ДО или взвеси, кроме операции пропускания через катионит.

Для всех трех типов СПАВ строят ГГ по средним значениям АА в координатах „атомная абсорбция — концентрация СПАВ, мкг/дм^3".

6.4.6 Подготовка ААС к работе

Рабочие параметры и ТВР устанавливают в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Температурно-временной режим должен быть следующим:

Процесс	Определение АПАВ по абсорбции меди		Определение КПАВ и НПАВ по абсорбции кобальта	
	Температура, °С	Время, с	Температура, °С	Время, с
Сушка	80	30	80	30
Обжиг	900	20	1100	20
Атомизация	2500	10	2600	10

6.5 Выполнение КХА

6.5.1 Проведение анализа

6.5.1.1 Определение АПАВ

Взвешенную (технические весы) пробу ДО естественной влажности или взвешенный (аналитические весы), предварительно высушенный на воздухе до постоянной массы фильтр (фильтры) со взвесью заворачивают в фильтровальную бумагу и с помощью тонкого шнура из не загрязняющего пробы материала (шелка, капрона и т. п.) помещают в подвешенном состоянии (так, чтобы было затруднено вращение пакета вокруг вертикальной оси) в термостойкий стакан. В последний наливают такое количество нагретого до кипения дистиллята (оптимально 100 $см^3$), чтобы пакетик с образцом был полностью погружен в воду. Стакан устанавливают на магнитную мешалку с подогревом, термоизолируют (желательно) и воду в нем начинают интенсивно перемешивать. Допускается применять и другие способы горячей перколяции, например с помощью аппарата Сокслета. Время извлечения 30 мин. По истечении этого срока водную вытяжку переносят в другой стакан (большего объема), а в первый стакан приливают вторую, а затем и третью порцию дистиллята. Объединенную вытяжку общим объемом около 250 $см^3$ охлаждают до комнатной температуры, переносят в делительную воронку на 500 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ раствора сульфата бис(этилендиамин) меди и после перемешивания экстрагируют 5 $см^3$ хлороформа 1 мин. После разделения слоев (через 5—10 мин) нижний (органический) сливают в склянку на 10—25 $см^3$ со стеклянной пробкой.

Если экстракты не могут быть проанализированы сразу и подлежат хранению или транспортировке, то к ним доливают и не-

много водной фазы из верхнего слоя содержимого делительной воронки — для предотвращения испарения хлороформа. Доливать к хлороформенной вытяжке чистый дистиллят недопустимо, так как в этом случае произойдет распределение комплекса АПАВ между двумя фазами и часть его будет потеряна. Хлороформенные экстракты могут храниться в холодильнике не более 2 мес.

6.5.1.2 Определение КПАВ

Извлечение КПАВ из проб ДО и взвеси производят аналогично описанному в 6.5.1.1 для АПАВ, только экстрагентом является изопропанол и перколяцию ведут без нагревания 15 мин. Спиртовый экстракт переносят в делительную воронку на 500 $см^3$, разбавляют 200 $см^3$ дистиллята. К водно-спиртовой смеси добавляют 8 $см^3$ раствора тетрароданокобальтата калия и после перемешивания экстрагируют образовавшийся комплекс 5 $см^3$ бензола 1 мин. После расслоения фаз нижний водный слой отбрасывают, а бензольный сливают в склянку и закрывают стеклянной пробкой. Если анализ не продолжают сразу, то экстракты хранят в холодильнике. Срок хранения — до 2 мес.

6.5.1.3 Определение НПАВ

Извлечение этого типа СПАВ из проб ДО или взвеси производят точно по прописи 6.5.1.1, т. е. аналогично извлечению АПАВ. Для удаления КПАВ, которые могут присутствовать в образцах и, следовательно, мешать определению, объединенную водную вытяжку пропускают через колонку с катионитом со скоростью не более 60 капель/мин, после чего раствор переносят в термостойкий стакан вместимостью 400—500 $см^3$, добавляют 40 $см^3$ раствора тетрароданокобальтата калия и 75 г хлорида аммония, причем эту последнюю соль растворяют при нагревании (и перемешивании), так как процесс растворения эндотермичен. Когда температура раствора повысится до комнатной, его pH доводят до 7,7—7,8 раствором гидроксида калия. После этого раствор переливают в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$ и экстрагируют комплекс 5 $см^3$ бензола 2 мин. Спустя 5—10 мин, после расслоения фаз воду отбрасывают, а верхний бензольный слой собирают в склянку вместимостью 10—25 $см^3$ и закрывают стеклянной пробкой. При необходимости экстракты хранят в холодильнике (до 2 мес).

6.5.2 Холостые определения

Для выполнения холостого определения при анализе АПАВ и НПАВ бумажный фильтр (одной партии с теми, что используются для заворачивания проб ДО и взвеси) вымачивают в 250 $см^3$ горячего дистиллята 30 мин и эту воду проводят через все стадии анализа согласно 6.5.1.1 и 6.5.1.3.

Для выполнения холостого определения при анализе КПАВ фильтр выдерживают 15 мин в 50 $см^3$ спирта, спирт разводят водой до 250 $см^3$ и полученную водно-спиртовую смесь проводят через стадии анализа согласно 6.5.1.2.

При правильной и чистой работе значение АА холостых определений обычно не превышает 0,005—0,007.

Холостые определения проводят перед построением ГГ и повторяют для каждой новой партии реактивов и воды.

6.5.3 Определение сухой массы проб ДО

Навеску соответствующей пробы ДО (технические весы) помещают в термостойкую посуду, например в фарфоровую чашку, чашку Петри, ванночку из металлической фольги, и высушивают в сушильном шкафу при температуре 130—150 °С до постоянной массы. Влажность N как разность масс до и после высушивания, отнесенную к „сухой массе", выраженную в дроби или процентах, учитывают при обработке результатов: $M = M_{вл}/(1+N)$.

6.5.4 Проведение измерений

Из подготовленного для измерений экстракта СПАВ отбирают 20 $мм^3$ с помощью пипетки Эппендорфа и вводят в камеру атомизации ААС.

Интенсивность абсорбции меди во время определения АПАВ измеряют при длине волны 324,7 нм, а кобальта во время определения КПАВ и НПАВ — при 240,7 нм.

6.6 Вычисление результатов КХА и их оформление

По измеренному значению АА хлороформного или же бензольного экстракта (за вычетом абсорбции холостого опыта) с помощью соответствующего ГГ находят содержание СПАВ (X).

Концентрацию СПАВ в пробе ДО или взвеси, выраженную в 10^{-3} ‰, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{Xv}{M\ (\text{или}\ P)}. \qquad (6.1)$$

Концентрацию СПАВ в пробе морской взвеси, выраженную в мкг/$дм^3$, рассчитывают по этой же формуле, подставляя в знаменатель вместо $M(P)$ объем V.

6.7 Оперативный контроль погрешности измерений по методике

Для данной методики установлены значения НОКХП (при использовании метода добавок), приведенные в таблице 5.

Таблица 5

Ингредиент	Диапазон измерений, 10^{-3} ‰	НОКХП методики, %		
		Сходимость, при $p = 0,95$ d	Воспроизводимость при $p = 0,95$ D	Погрешность при $p = 0,95$ F
АПАВ	от 1,0 до 30,0	19,4	8,4	23,2
КПАВ	1,0 30,0	22,2	11,2	32,0
НПАВ	2,0 100,0	25,0	13,0	34,0

6.8 Затраты рабочего времени на проведение КХА

Для анализа 10 проб ДО на АПАВ, КПАВ и НПАВ требуется соответственно 19; 14 и 28 чел-ч, в том числе на:

— взятие проб ДО из пробоотборника — 0,8;
— взвешивание проб — 1;
— приготовление растворов реактивов — 2;
— подготовку посуды — 3;
— подготовку ААС к работе — 1,5;
— получение водной вытяжки АПАВ (НПАВ) — 7,5;
— получение спиртовой вытяжки КПАВ — 2,5;
— пропускание водной вытяжки НПАВ через катионит — 5,0;
— экстракцию АПАВ (КПАВ) — 1,2;
— экстракцию НПАВ — 5,2;
— выполнение измерений — 2,0.

Кроме того, для анализа каждой пробы взвеси требуется дополнительное время на фильтрование морской воды — от 0,5 до 2,0 чел-ч в зависимости от скорости фильтрования и объема воды.

7 НЕФТЯНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Нефть и нефтепродукты, представляющие собой сложную смесь различных углеводородов а циклического, алициклического (нафтенового) и ароматического гомологических рядов с числом атомов углерода от 5 до более 50 и соединений некоторых других классов (при этом углеводороды составляют от 50 до более 90 % массы субстрата), относятся к числу наиболее рапространенных в морской среде ЗВ. Условно принято считать нефтепродуктами главную и наиболее характерную часть НП — НУВ. Они характеризуются весьма высокой сорбируемостью на твердых матриксах морской среды, причем эта сорбируемость повышается при переходе от минерального к биогенному типу матрикс.

Для практических целей удобно применять какой-либо интегральный метод определения НУВ, например описанный в настоящем РД ИКС-метод.

7.1 Нормы погрешности измерений

Численные значения характеристик погрешности методики по результатам ее метрологической аттестации приведены в таблице 6.

Таблица 6 — Характеристики погрешности методики

Определяемое вещество	Диапазон измерений, 10^{-3} ‰	Составляющая погрешности, %			Погрешность методики (при $p = 0,95$), %
		случайная		систематическая (правильность)	
		Сходимость при $p = 0,68$	Воспроизводимость при $p = 0,95$		
НУВ	от 5,0 до 100,0	10,0	9,0	22,5	31,0

7.2 Метод КХА

Метод основан на извлечении НУВ из проб ДО или из собранной на фильтрах взвеси щелочным раствором этилового спирта с переведением анализируемого ингредиента в гексан, удалении мешающих соединений сорбцией на оксиде алюминия, смене растворителя на четыреххлористый углерод с последующим измерением содержания НУВ ИКС-методом.

7.3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

Для выполнения анализа применяют:

— спектрофотометр инфракрасный с разверткой спектра в области 2500—3300 $см^{-1}$ либо ИК-анализатор, например типа АН-2, по [22];

— весы аналитические (согласно 5.3);

— весы технические (согласно 5.3);

— центрифугу типа ЦАС-3 У-42 (по [23]) либо другую, укомплектованную пробирками вместимостью не менее 30 $см^3$;

— сушильный шкаф ШС-3 (по [2]) либо иной с автоматической регулировкой температуры до 200 °С;

— вентилятор настольный ВН 10-У-4, по ГОСТ 7402;

— электроплитку с закрытой спиралью мощностью не менее 500 Вт, например типа ПЭК-800/3, по [3];

— баню водяную, по [24];

— колонки стеклянные длиной 250 мм, с внутренним диаметром 10 мм, с оттянутым концом и тампоном стекловаты в нижней части;

— фильтры мембранные „Сынпор"; фильтры ядерные (мембраны) „Трекпор" с размером пор 0,45 мкм;

— фильтры „белая лента", по [15];

— бумагу индикаторную универсальную, по [25];

— склянки (банки) с притертыми или завинчивающимися крышками для хранения проб ДО и взвеси, вместимостью 50—500 $см^3$;

— склянки (колбы) с притертыми пробками вместимостью 100 $см^3$, по ГОСТ 25336;

— колбу термостойкую стеклянную со шлифовым горлом N 29 или с более широким (по ГОСТ 23932), скомплектованную с холодильником типа ХШ (шариковым) либо типа ХСБО-КШ (обратимым, с внутренним охлаждением), по ГОСТ 23932;

— пипетки 2-го класса точности вместимостью 1, 5 и 10 $см^3$ (согласно 5.3);

— воронку делительную вместимостью 25 или 50 $см^3$ с притертой пробкой, по ГОСТ 25336;

— стаканчики для взвешивания (бюксы), высокие, по ГОСТ 23932;

— чашки Петри диаметром 50 мм, по ГОСТ 23932;

— колбы мерные вместимостью 25 $см^3$ с притертыми пробками, по ГОСТ 1770;

— пробирки мерные вместимостью 25 $см^3$ — по ГОСТ 1770;

— кюветы длиной 10—40 мм с кварцевыми окошками к спектрофотометру либо специзготовления;

— соляную кислоту концентрированную, чда, по ГОСТ 3118 (для косервации проб ДО);

— алюминия оксид для хроматографии II степени активности, по [26];

— натрия сульфат безводный, чда, по ГОСТ 4166;

— калия гидроксид, чда, по ГОСТ 24363;

— этиловый спирт ректифицированный, по ГОСТ 18300;

— четыреххлористый углерод, ос. ч. (по [27]) либо хч (по ГОСТ 20288);

— гексан, ч., по [28], перегнанный;

— компоненты стандартов (искусственных смесей):

— гексан, ч., по [29];

— изооктан, д/хроматографии (по [30]) либо д/спектроскопии (по [31]);

— бензол, чда, по ГОСТ 5955;

— диоктилсебацинат НЖФ производства „Реахим";

— сорбенты для очистки четыреххлористого углерода: молекулярное сито с эффективным диаметром пор 0,5 нм, например цеолит 5А (СаА) производства „Реахим", либо силикагель с диаметром пор 3 нм, например марки КСМ № 5 производства „Реахим".

7.4 Подготовка к выполнению КХА

7.4.1 Методы приготовления реактивов

Натрий сернокислый нагревают в сушильном шкафу при температуре 150—200 °С в течение 6—8 ч. Реактив в теплом состоянии помещают в хорошо закрывающуюся посуду. Используют для осушки экстрактов.

Оксид алюминия II степени активности (если имеющийся реактив иной квалификации) готовят следующим образом. Реактив прокаливают 4—6 ч при температуре 350—400 °С в муфельной печи и после остывания до комнатной температуры дезактивируют добавлением 3 % (по массе) дистиллята. Для равномерного распределения добавки реактив необходимо хорошо перемешать встряхиванием в закрытой посуде в течение 20—30 мин.

Молекулярное сито (цеолит) и силикагель, используемые для очистки четыреххлористого углерода, измельчают в ступке пестиком до зернистости не крупнее 500 мкм, после чего активируют нагреванием 4—6 ч при температуре 350—450 и 150—200 °С соответственно.

Экстрагент (спиртовой раствор щелочи) готовят растворением 20 г едкого кали в 1 $дм^3$ этилового спирта в колбе с притертой пробкой. Концентрация раствора 2 %.

Четыреххлористый углерод. Если используется растворитель квалификации ниже ос. ч. неудовлетворительной чистоты (на ИК-спектрограмме в аналитической области имеются полосы, превосходящие по высоте более чем вдвое уровень шума), то его очищают. Для этого в растворитель вносят сорбент — молекулярное сито либо силикагель в соотношении 100 : 1 (по объему).

После 2-часового выдерживания (при периодическом взмучивании) жидкость декантируют/фильтруют, и реактив перегоняют в перегонном аппарате, отбрасывая „головку" и „куб" в количестве до 10 % (объема) от загрузки. Допускается очищать четыреххлористый углерод высушиванием безводным сульфатом натрия и пропусканием через колонку с активированным оксидом алюминия (без перегонки).

7.4.2 Подготовка посуды к анализу

Исключительно важно предохранять всю применяемую посуду от постороннего загрязнения органикой. Если есть сомнение в чистоте оборудования и посуды, их обрабатывают четыреххлористым углеродом с последующим контролем. Последний осуществляют снятием ИК-спектра промывных порций растворителя относительно исходного реактива (критерий указан в 7.4.1).

7.4.3 Методы приготовления ГР

7.4.3.1 Смесь Симарда

Готовят стандартную смесь, состоящую из 1,5 $см^3$ гексадекана, 1,5 $см^3$ изооктана и 1 $см^3$ бензола. Берут 0,25 $см^3$ этой смеси, растворяют в четыреххлористом углероде в мерной колбе на 25 $см^3$, полученный ГР № 1 содержит 7,7 мг НУВ в 1 $см^3$. Затем 0,25 $см^3$ ГР № 1 разводят до 25 $см^3$ четыреххлористым углеродом в мерной колбе. Полученный ГР № 2 имеет концентрацию 77 мкг/$см^3$. Градуировочные растворы № 3—7 готовят разбавлением тем же растворителем в мерных пробирках вместимостью 25 $см^3$ с ценой деления 0,1 $см^3$ либо в мерных колбах той же вместимости 1,6; 3,2; 6,4 и 12,8 $см^3$ ГР № 2 с доведением объемов до метки. Концентрации ГР равны соответственно 5; 10; 20 и 40 мкг/$см^3$. Градуировочный раствор каждой концентрации готовят параллельно 2—3 раза. Если позволяет вместимость змерительной кюветы, ГР № 3—7 допускается готовить в меньших объемах, при этом соответственно уменьшают исходные количества ГР № 2.

7.4.3.2 Смесь ГОИНа

Смешивают 0,3 $см^3$ гексадекана и 1,8 $см^3$ диоктилсебацината либо 0,23 и 1,65 г (технические весы) указанных компонентов соответственно. Градуировочный раствор № 1 концентрации 7,7 мг/$см^3$ готовят растворением 0,2 $см^3$ полученной смеси в четыреххлористом углероде в мерной колбе вместимостью 25 $см^3$, ГР № 2 и ГР № 3—7 готовят разбавлением ГР № 1 по прописи 7.4.3.1 также в 2—3 повторностях. Концентрации ГР на основе обеих смесей одинаковы.

7.4.4 Установление градуировочных характеристик метода

Градуировочные растворы № 3—7 на основе смесей Симарда или ГОИНа помещают в кварцевую кювету длиной 10—40 мм (кюветы от УФ-спектрофотометров либо специзготовления), закрываемую крышкой, и измеряют поглощение растворов в интервале 2500—3000 $см^{-1}$ (3,3—4,0 мкм) относительно исходного растворителя — четыреххлористого углерода. При использовании в работе ИК-анализаторов алгоритм измерения определяется конструкцией прибора. Перед измерением каждого ГР кюветы измерительных приборов ополаскивают чистым растворителем или определяемым раствором.

Градуировочный график строят в координатах „концентрация ГР — высота опорного пика" (полоса поглощения при 2926 $см^{-1}$). Высота h равна длине перпендикуляра, опущенного из вершины спорного пика на базисную линию (касательная к основаниям крайних пиков) (рисунок 1). В диапазоне концентраций ГР № 3—7 ГГ аппроксимируется прямой линией. По полученному ГГ можно вычислить и использовать при расчетах концентраций НУВ в ДО и взвеси градуировочный коэффициент K, мкг/($см^3$ · мм).

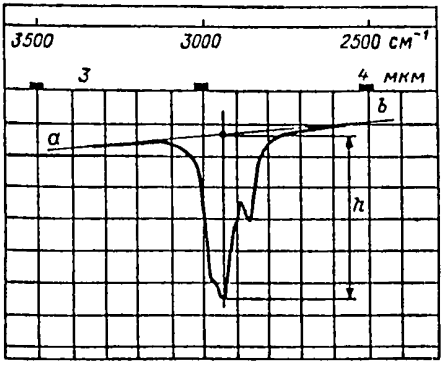

Рисунок 1 — Типичная ИК-спектрограмма НУВ из проб ДО и взвесей морской среды.
а, в — базисная линия; *h* — высота опорного пика (полосы поглощения).

7.4.5 Подготовка к работе измерительного прибора

Подготовку ИК-спектрофотометра или анализатора к работе, а также работу на приборах проводят в соответствии с инструкцией к ним.

7.5 Выполнение КХА

7.5.1 Анализ проб

Некоторую массу пробы ДО, отобранной и подготовленной в соответствии с приложением А, освобождают от поровой воды центрифугированием с последующим отжимом между бумажными фильтрами и высушивают на воздухе 1—2 ч. Навеску 2—20 г (технические весы) образца или взвешенные/невзвешенные фильтры с морской взвесью помещают в термостойкую круглодонную либо грушевидную колбу вместимостью 50—250 $см^3$ со шлифовым горлом не менее № 29, приливают 15 $см^3$ (для ДО) либо 25 $см^3$ (для взвеси) 2 %-го раствора едкого кали в этаноле, в колбу помещают 2—3 кипятильника (только при анализе взвеси), подсоединяют обратный холодильник, снабженный хлоркальциевой трубкой с безводным сульфатом натрия, и кипятят на электроплитке 1,5 ч (при этом материал как мембранных, так и ядерных фильтров разрушается). После того как колба охладится, жидкость с твердого образца как можно полнее декантируют, центрифугируют. К пробе в колбе приливают новую порцию (10 $см^3$) этанольной щелочи (только при анализе проб ДО) и операцию извлечения НУВ из пробы повторяют 1,5-часовым кипячением.

Перколят (в случае ДО — объединенный) помещают в делительную воронку, приливают 5 $см^3$ дистиллята и НУВ извлекают гексаном — дважды по 5—7 $см^3$. Гексановый раствор НУВ промывают в той же делительной воронке дистиллятом до нейтральной реакции по индикаторной бумаге, переливают в плоскодонную колбочку и сушат безводным сульфатом натрия не менее 1 ч (можно оставить на ночь), добавив его в соотношении приблизительно 1 : 5 по объему.

Высушенный экстракт подвергают колоночной хроматографии на оксиде алюминия. Для этого в стеклянную колонку (согласно 7.3) насыпают сорбент в таком количестве, чтобы после уплотнения высота слоя равнялась приблизительно 30 мм. Снаряженную колонку промывают гексаном, промывку отбрасывают. После этого в колонку наливают высушенный экстракт. Элюат собирают в бюкс. Когда прокапает весь экстракт, колонку промывают 2—3 $см^3$ гексана, собирая его в тот же бюкс. Последний помещают на водяную баню с температурой не выше 40 °С и гексан испаряют с помощью вентилятора. В „сухой" бюкс приливают 1,0—1,5 $см^3$ четыреххлористого углерода, промывая стенки, и растворитель упаривают аналогично гексану. Затем бюкс помещают на 5 мин в сушильный шкаф с температурой 100—120 °С. При такой технологии обеспечивается полное удаление гексана и этанола из анализата.

7.5.2 Холостые определения

Они заключаются в проведении всех операций, описанных в 7.5.1, включая перколяцию (только при анализе взвеси), экстракцию, колоночную хроматографию и измерение без навесок ДО либо с исходными фильтрами. При соблюдении описанной в данных методических указаниях технологии анализа холостые значения равны нулю.

7.5.3 Определение сухой массы проб ДО

Согласно 6.5.3.

7.5.4 Выполнение измерений

Аналитический раствор исследуемого образца получают растворением „сухого остатка" НУВ в бюксе (по 7.5.1) в потребном количестве четыреххлористого углерода (5 $см^3$ при использовании стандартных кювет длиной 1 см). Порядок выполнения измерений описан в 7.4.4.

7.6 Вычисление результатов КХА и их оформление

Концентрацию НУВ в ДО или взвеси (10^{-3} ‰) определяют по формуле

$$C = \frac{cv}{M \text{ (или } P)} \cdot \qquad (7.1)$$

Концентрацию НУВ в морской взвеси (мкг/$дм^3$) определяют по формуле

$$X = \frac{cv}{V}. \qquad (7.2)$$

7.7 Оперативный контроль погрешности измерений по методике

Установленные для данной методики значения НОКХП (при использовании метода добавок) приведены в таблице 7.

Таблица 7

Ингредиент	Диапазон измерений, 10^{-3} ‰	НОКХП методики, %		
		Сходимость при $p = 0,95$ d	Воспроизводимость при $p = 0,95$ D	Погрешность при $p = 0,95$ F
НУВ	от 5,0 до 100,0	27,7	13,0	37,0

7.8 Затраты рабочего времени на проведение КХА

Для анализа 10 проб требуется округленно 27 (ДО) и 17 (взвесь) чел-ч, в том числе на:

— взятие проб из отобранных ДО, извлечение фильтра со взвесью из установки для фильтрации — 0,25;

— подготовку посуды — 1,5;

— приготовление растворов — 2;

— проведение извлечения (с двумя установками):

— из проб ДО — 18;

— с фильтров — 8;

— выполнение измерений и расчеты — 5.

8 ФЕНОЛЫ

Фенолы в приоритетных списках ЗВ природных (в том числе морских) вод занимают одну из первых позиций, что объясняется не только их широкой распространенностью в сфере хозяйственной деятельности и, следовательно, большой вероятностью попадания в окружающую среду, но и их высокой токсичностью. Последняя особенно присуща хлорфенолам (так, ПДК трихлорфенолов в водоемах в 2—3 раза меньше, чем ПДК карболовой кислоты). При этом фенолы отличаются большой растворимостью в воде, высокой сорбируемостью на частицах ДО и взвеси, а хлор- и нитрофенолы, кроме того, относительно высокой метаболической устойчивостью. Такие свойства фенолов привлекают к ним повышенное внимание экологов.

8.1 Нормы погрешности измерений

Числовые значения показателей погрешности измерений методики приведены в таблице 8.

8.2 Метод КХА

Метод заключается в извлечении фенолов из проб ДО или взвеси 0,1-молярным раствором углекислого натрия (каустической соды), реэкстракции анализируемых ингредиентов органическим растворителем, при этом в случае хлор- и нитрофенолов — с одновременной дериватизацией (ацетилированием). Затем свободные алкилфенолы анализируют на хроматографе с ПИД, а ацетилпроизводные хлор- и нитрофенолов — на хроматографе с ДЭЗ. Идентификацию фенолов осуществляют по ВУ в сравнении с контрольными образцами фенолов. Количественный расчет проводят мето-

Таблица 8 — Характеристики погрешности методики

Ингредиент	Диапазон измерений, 10^{-3} ‰	Составляющая погрешности, %			Погрешность методики (при $p = 0,95$), %
		Случайная		Систематическая (правильность) при $p = 0,95$	
		Сходимость при $p = 0,68$	Воспроизводимость при $p = 0,95$		
Карболовая кислота	от 0,5 до 60,0	10,1	9,0	31,0	43,0
2-метилфенол	0,5 60,0	8,5	7,0	41,0	47,0
3,5-диметилфенол	0,5 60,0	10,2	8,0	31,0	38,0
3,4-диметилфенол	0,5 60,0	5,0	4,0	29,0	32,0
2,6-диметилфенол	0,5 60,0	7,0	5,0	31,0	36,0
2,5-диметилфенол	0,5 60,0	15,0	11,0	48,0	59,0
4-хлорфенол	2,0 20,0	5,2	4,0	22,0	25,0
2,4-дихлорфенол	2,0 20,0	4,2	3,0	21,0	24,0
2,4,6-трихлорфенол	2,0 20,0	6,2	5,0	20,0	24,0
Пентахлорфенол	2,0 20,0	6,1	5,0	20,0	25,0
2-нитрофенол	2,0 20,0	8,0	6,0	19,0	26,0
4-нитрофенол	2,0 20,0	10,1	8,0	19,0	28,0

дом соотнесения с ГР фенолов по площадям пиков на хроматограммах (с помощью ГГ).

8.3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

Для выполнения анализа применяют:

— хроматограф любой марки с ДЭЗ либо с детектором ионизационного резонанса, либо с ПИД (может использоваться или один прибор, оснащенный детекторами двух названных типов, или же два прибора с одним типом);

— весы аналитические (согласно 5.3);

— весы технические (согласно 5.3);

— центрифугу, например по [23], либо другую, укомплектованную пробирками вместимостью не менее 10 $см^3$;

— микроразмельчитель тканей типа РТ-2 либо аналогичный;

— сушильный шкаф, по [2];

— плитку электрическую с закрытой спиралью 800 Вт, по [3];

— баню водяную, по ГОСТ 25336 либо по [24];

— баллон газовый для азота (по ГОСТ 949) и для водорода (по ГОСТ 949);

— компрессор для подачи воздуха к ПИД хроматографа, например типа КВМ-8, либо же баллон со сжатым воздухом;

— редуктор кислородный;

— редуктор водородный, по ГОСТ 15150;

— колбу Бунзена на 1 $дм^3$ с воронкой Бюхнера, по [6];

— штатив лабораторный ШЛ с кольцами, лапками и муфтами, по [14];

— шланги резиновые, по ГОСТ 5496;

— секундомер, по [32] или [33];

— микрошприц МШ-10М или „Газохром-101", по [34];

— колонки хроматографические стеклянные длиной 1,8—2,0 м с внутренним диаметром 3 мм, по [35];

— колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 100, 500 и 1000 $см^3$, по ГОСТ 1770;

— колбы круглодонные вместимостью 500 $см^3$, по ГОСТ 25336;

— пробирки мерные на 10 $см^3$ (с ценой деления 0,2 $см^3$) с притертой пробкой, по ГОСТ 1770;

— стаканы стеклянные на 250 $см^3$, по ГОСТ 1770;

— цилиндры мерные вместимостью 10 $см^3$, по ГОСТ 1770;

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

— воронки делительные вместимостью 50, 1000 и 2000 $см^3$, по ГОСТ 25336;

— пипетки 2-го класса точности вместимостью 0,2; 1 $см^3$ (согласно 5.3);

— холодильник прямой, по ГОСТ 25336;

— алонж, тип АИО, по ГОСТ 25336;

— склянки стеклянные с притертой пробкой вместимостью 25; 100 $см^3$ и 5 $дм^3$ (для экстрактов и проб воды);

— чашку фарфоровую диаметром 100 мм, по ГОСТ 25336;

— фильтры бумажные, тип ФОМ, по [15];

— бумагу индикаторную универсальную, по [25];

— фильтры ядерные с диаметром пор 0,45 мкм (для сбора взвеси), перед использованием кипятят в трех порциях дистиллята;

— эксикатор, по ГОСТ 29932;

— ацетон, ос. ч., по [36];

— гексан, ч., по [28]; перед использованием очищают, как описано в 8.4.1.4;

— изобутиловый эфир уксусной кислоты (изобутилацетат), по [37]; перед использованием очищают согласно 8.4.1.5;

— уксусный ангидрид, чда, по ГОСТ 5815;

— натрий сернокислый безводный, чда, по ГОСТ 4166;

— натрий углекислый (каустическая сода), х. ч., по ГОСТ 4201;

— натрий гидроксид (едкий натр), х. ч., по ГОСТ 4328;

— калий двухромовокислый (бихромат), чда, по ГОСТ 4220;

— серную кислоту, х. ч., по ГОСТ 4204;

— соляную кислоту, х. ч., по ГОСТ 3118;

— дистиллят (вода дистиллированная), промытый изобутилацетатом;

— эфир этиловый, перегнанный с дефлегматором длиной не менее 150 мм;

— азот ос. ч. или поверочный нулевой газ;

— водород, по ГОСТ 3022;

— инертон-супер зернением 0,160—0,200 мм (твердый носитель);

— такой же носитель с нанесенной неподвижной жидкой фазой (НЖФ) OV-225 в количестве 5 % (готовая фаза 1);

— такой же носитель с нанесенной НЖФ SE-30 в количестве 5 % (готовая фаза 2);

— антифомсилан (АФС) (лекарственный препарат), 70 %-й раствор в эфире поли-трис-(диметил)-метил-оксиметилсилоксан, по [38];

— стандартный раствор фенола [39] концентрации 100 мкг/см^3;

— стандартный раствор 2-метилфенола [40] концентрации 500 мкг/см^3;

— препараты фенолов: 2,5-диметилфенол; 2,6-диметилфенол; 2,4,6-триметилфенол; пентахлорфенол; 2-нитрофенол; 4-нитрофенол — стандартные образцы импортного или отечественного производства с содержанием основного вещества не менее 99,5 %.

8.4 Подготовка к выполнению КХА

8.4.1 Методы приготовления реактивов

8.4.1.1 Безводный сульфат натрия для осушения экстрактов перед использованием выдерживают 7—8 ч в сушильном шкафу при температуре 200—250 °С. Реактив хранят в герметической стеклянной посуде.

8.4.1.2 Раствор углекислого натрия (0,1-молярный) готовят растворением 10,6 г реактива в 150—200 см^3 воды с последующим разведением до 1 дм^3. Срок хранения раствора 1 год.

8.4.1.3 Раствор едкого натра (1,6-молярный) готовят растворением 64 г реактива в 1 дм^3 дистиллята.

8.4.1.4 Гексан перед употреблением очищают следующим образом: 700—800 $см^3$ реактива помещают в делительную воронку на 1 $дм^3$, добавляют 50 $см^3$ концентрированной серной кислоты и встряхивают 5 мин. Фазам дают расслоиться, после чего нижний кислотный слой отбрасывают и обработку кислотой повторяют. Гексан отмывают от остатков кислоты встряхиванием с дистиллятом (порциями по 100 $см^3$) до нейтральной реакции промывных вод, высушивают безводным сульфатом натрия. Затем гексан перегоняют с дефлегматором, собирая фракцию с температурой кипения 67—69 °С. Хранят гексан в стеклянной посуде с притертой или навинчивающейся пробкой с прокладкой из фольги, срок хранения — не более 1 года.

8.4.1.5 Изобутиловый эфир уксусной кислоты перед использованием очищают встряхиванием 3 мин в делительной воронке вместимостью 1 $дм^3$ раствором гидроксида натрия (15—20 $см^3$ на 1 $дм^3$ эфира). Нижний слой отбрасывают, эфир промывают дистиллятом до нейтральной реакции промывных вод, сушат безводным сульфатом натрия и перегоняют, собирая фракцию с температурой кипения 116—117 °С. Хранят в темной стеклянной посуде.

8.4.2 Подготовка посуды к анализу

Стеклянную посуду, используемую в анализе, а также стеклянную вату для закрывания хроматографических колонок промывают горячим раствором детергента или мыла, водой (трижды), хромовой смесью, дистиллятом (трижды), ацетоном. После очистки посуду и вату сушат 2—3 ч при температуре 150—200 °С.

8.4.3 Методы приготовления ГР

8.4.3.1 Хлор- и нитрофенолы

Взвешивают на аналитических весах приблизительно по 2 мг (точная навеска с точностью до 0,1 мг) 4-нитро-, 3-хлор-, 2,4-дихлор-, пентахлор-, 2-нитро- и 2,4,6-трихлорфенолов. Навески фенолов количественно переносят ацетоном в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$, после чего объемы доводят тем же ацетоном до метки. Каждому полученному раствору приписывают концентрацию 20 мкг/$см^3$ с поправочным коэффициентом (ПК). Эти ГР № 1 а—е стабильны при хранении в холодильнике 6 мес.

Непосредственно перед использованием готовят в мерных пробирках вместимостью 10 $см^3$ следующие ГР.

ГР № 2: отбирают приблизительно по 1 $см^3$ (точный объем с учетом вычисленных ПК) ГР № 1а—г в одну пробирку, доводят

объем ацетоном до метки. ГР № 2 содержит по 2 мкг/см^3 4-нитро-, 3-хлор-, 2,4-дихлор- и пентахлорфенолов.

ГР № 3: в другую мерную пробирку отбирают приблизительно по 1 см^3 ГР № 1д—е (точный объем с учетом ПК), доводят ацетоном до метки. Раствор содержит по 2 мкг/см^3 2-нитро- и 2,4,6-трихлорфенолов.

8.4.3.2 Алкилфенолы

Взвешивают на аналитических весах по 50 мг 2,6-, 2,5-, 3,5- и 3,4- диметилфенолов. Навески переносят количественно в отдельные мерные колбы вместимостью 100 см^3, растворяют в небольшом количестве ацетона и им же доводят объем до метки. Каждый из полученных растворов ГР № 4а—г содержит 500 мкг соответствующего алкилфенола в 1 см^3. Они стабильны при хранении в холодильнике (желательно в запаянном виде) 6 мес. Также используют ГСО фенола и ГСО 2-метилфенола концентрации 100 и 500 мкг/см^3 соответственно.

Непосредственно перед использованием готовят в мерной колбе вместимостью 100 см^3 ГР № 5. Для этого в колбу вносят по 1 см^3 ГСО фенола, ГСО 2-метилфенола, ГР № 4 а—г (с учетом ПК) и ацетоном доводят объем раствора до метки. Концентрации алкилфенолов в ГР № 5 равны: 1 мкг/см^3 фенола и по 5 мкг/см^3 2-метил-, 2,6-, 2,5-, 3,5 и 3,4-диметилфенолов.

8.4.4 Установление градуировочных характеристик метода

8.4.4.1 Хлор- и нитрофенолы

В четыре мерные пробирки вместимостью 10 см^3 отбирают 0,25; 0,5; 1,0 и 1,5 см^3 ГР № 2 (по 8.4.3.1) и доводят объем 0,1-молярным раствором углекислого натрия до 10 см^3 (с точностью до 0,2 см^3). Эти растворы подвергают совмещенной с ацетилированием экстракции, как описано в 8.5.2.1. Концентрации в гексане полученных четырех ацетоксиаренов в расчете на свободные фенолы равны соответственно 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 мкг/см^3. Эти анализаты измеряют на хроматографе с ДЭЗ и с колонкой на основе OV-225.

Точно так же поступают с ГР № 3, получая растворы двух остальных ацетоксиаренов тех же концентраций, что и для четырех предыдущих ингредиентов. Их измерение ведут на хроматографе с ДЭЗ и с колонкой на основе SE - 30.

Градуировочный график строят в координатах „площадь пика ацетоксиарена, см^2 — масса соответствующего хлор- или нитрофенола, введенная в прибор, мкг".

8.4.4.2 Алкилфенолы

В четыре мерные пробирки отбирают 0,2 0,5; 1,0 и 2,0 см^3 ГР № 5 (по 8.4.3.2) и доводят объем до 10 см^3 0,1-молярным раство-

ром углекислого натрия. Эти растворы подвергают аналитической процедуре, описанной в 8.5.2.2. Полученные изобутилацетатные растворы содержат карболовую кислоту в концентрации 2; 5; 10 и 20 мкг/см^3 и пять алкилфенолов в концентрациях 10, 25, 50 и 100 мкг/см^3 по каждому ингредиенту. Эти анализаты измеряют на хроматографе с ПИД и с колонкой на основе АФС.

Градуировочный график строят так же, как и в случае хлор- и нитрофенолов.

8.4.5 Подготовка хроматографических колонок

8.4.5.1 Хлор- и нитрофенолы

Чистые хроматографические стеклянные колонки длиной 1,8—2,0 м и внутренним диаметром 3 мм промывают смесью ацетона и этилового эфира, высушивают в потоке воздуха и заполняют готовой фазой 1 и 2 (согласно 8.3) следующим образом. Один конец колонки достаточно плотно закрывают тампоном из стеклянной ваты и подсоединяют к водоструйному (либо же к масляному) насосу, а через другой конец с помощью воронки засыпают приготовленную фазу небольшими порциями, уплотняя слой постукиванием либо посредством электровибратора и следя за равномерностью заполнения. По окончании процедуры заполнения колонку отсоединяют от насоса, закрывают и второй конец тампоном из стеклянной ваты, устанавливают в термостате хроматографа, подсоединив только к испарителю (задний конец колонки к детектору временно не подключают), и кондиционируют 4—6 ч в токе азота при скорости 15—20 см^3/мин и температуре 100—120 °С, а затем 7—8 ч при температуре 180—200 °С.

8.4.5.2 Рассчитанный для заполнения такой же колонки (с некоторым запасом) объем твердого носителя инертона-супер взвешивают на технических весах (около 10 г). Порошок ссыпают в фарфоровую чашку. Навеску АФС в количестве 5 % от массы носителя (около 0,7 г) растворяют в этиловом (диэтиловом) эфире и этот раствор наливают в ту же чашку (раствор должен покрывать носитель). Чашку устанавливают на водяную баню, и эфир очень осторожно удаляют при постоянном перемешивании — для получения однородной массы. По достижении хроматографической фазой воздушно-сухого состояния чашку помещают в сушильный шкаф и выдерживают около 1 ч при температуре 100 °С. Полученной фазой заполняют хроматографическую колонку, при этом параметры последней и алгоритм операции аналогичны описанным в 8.4.5.1.

8.4.6 Подготовка хроматографов к работе

Подготовку хроматографов осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Расходы газов (азота, водорода и воз-

духа) устанавливают с помощью пенного расходометра. Хроматографические колонки после кондиционирования (критерий полноты — соответствие дрейфа нулевой линии самописца и нерегулярных шумов паспортным данным прибора) подсоединяют к детекторам и проверяют на герметичность с помощью мыльной пены.

Рабочие параметры хроматографа с ДЭЗ (для прибора „Цвет-100", мод. 110) при хроматографировании ацетилпроизводных хлор- и нитрофенолов (НЖФ OV-225 и SE-30) следующие:

Рабочие шкалы электрометра, 10^{-12} А	10; 20; 50
Скорость лентопротяжки самописца, мм/ч	240
Расход газов, $см^3$/мин:	
азот в колонку	25—30
азот в ДЭЗ	110—120
Температура, °С:	
колонки	130—150
испарителя	200—220
детектора	220—230

Рабочие параметры хроматографа с ПИД (для прибора „Хром-5") при хроматографировании алкилфенолов (НЖФ АФС) следующие:

Рабочие шкалы электрометра, 10^{-12} А	2; 4; 8; 16
Скорость лентопротяжки, мм/ч	180
Расход газов, $см^3$/мин:	
азота	20—25
водорода	25—30
воздуха	280—300
Температура, °С:	
колонки	изотерма 90 °С (3 мин), программирование 90—200 °С со скоростью 10 °С/мин
испарителя	220—230
ПИД	230—240

8.4.7 Определение характеристик линейности детектирования

Дозируют ГР смесей хлор- и нитрофенолов, с одной стороны, и карболовой кислоты и алкилфенолов, с другой, для получения четырех—шести концентраций, отличающихся в рядах не более чем вдвое. Эти пробы проводят через все стадии анализа (согласно 8.5). По 1 мкл анализата хроматографируют. Рассчитывают пло-

щади пиков S на полученных хроматограммах и определяют отношение Q концентраций c к S: $Q = c/S$. Линейность детектирования выдерживается, если соседние Q отличаются не более чем на 5 %, т. е. $[(Q_{n+1} - Q_n)/Q_{n+1}] \cdot 100 < 5$ %.

8.5 Выполнение КХА

8.5.1 Извлечение ингредиентов

Предварительно взвешенную (технические весы) пробу ДО естественной влажности (5—20 г) или фильтр (фильтры) со взвесью помещают в центрифужную пробирку, добавляют 10 см^3 (или же большее количество) 0,1-молярного раствора углекислого натрия и перемешивают на микроразмельчителе в течение 5 мин. Смесь центрифугируют 10—15 мин при скорости 1500 об/мин до полного разделения твердой и жидкой фаз. Последнюю декантируют в склянку вместимостью 50 см^3, а в центрифужную пробирку добавляют новую такую же порцию раствора углекислого натрия и извлечение проводят второй раз. Объединенную вытяжку объемом ~20 см^3 делят пополам, одну аликвоту используют для определения хлор- и нитрофенолов, а другую — алкилфенолов.

8.5.2 Реэкстракция и дериватизация

8.5.2.1 Хлор- и нитрофенолы

Аликвоту содовой вытяжки, полученной по описанному в 8.5.1 способу, помещают в делительную воронку вместимостью 25 см^3, добавляют 1 см^3 гексана, содержащего 0,2 см^3 уксусного ангидрида, и энергично встряхивают 3 мин. Дают смеси расслоиться (10—15 мин), после чего нижний водный слой отбрасывают, а гексановый экстракт, содержащий ацетилдериваты, сливают в мерную пробирку вместимостью 5 см^3, пропуская через воронку с 1—2 г безводного сульфата натрия. Полученный экстракт является АР для измерения на хроматографе.

8.5.2.2 Алкилфенолы

Другую аликвоту содовой вытяжки помещают в пробирку с притертой пробкой, подкисляют соляной кислотой до pH=1...2, не допуская нагревания смеси намного выше комнатной температуры. Затем в пробирку вносят 0,1 см^3 изобутилацетата, закрывают пробкой и встряхивают 5 мин. Верхний органический слой служит АР для хроматографирования.

8.5.3 Холостые определения

Для выполнения холостого определения берут те же объемы реактивов, что и для проб, и их проводят через все операции анализа. Если на хроматограммах холостой пробы появляются пики,

идентичные пикам анализируемых ингредиентов, то необходимо установить источник загрязнения, дифференцируя реактивы, дистиллят и (или) посуду.

Для проверки чистоты используемой посуды ее ополаскивают порцией ацетона и 1 мм^3 полученного смывного раствора проверяют на хроматографе. Проверке на чистоту подлежит также используемый в анализе микрошприц.

8.5.4 Определение сухой массы проб ДО

Согласно 6.5.3.

8.5.5 Проведение измерений

В испаритель хроматографа, снабженного соответственно ДЭЗ и ПИД, вводят 1—2 мм^3 АР (получение их описано в 8.5.2.1 и 8.5.2.2) и записывают хроматограмму. После выхода пика ацетилпроизводного пентахлорфенола (из группы хлор- и нитрофенолов) или пика 3,4-диметилфенола (из группы алкилфенолов) (названные ингредиенты характеризуются наибольшими индексами удерживания), оставляют прибор в холостом режиме работы на 10—20 мин для предотвращения оседания на колонках высококипящих примесей, содержащихся в анализатах.

8.5.5.1 Хлор- и нитрофенолы

В испаритель вышедшего на режим хроматографа с ДЭЗ и с колонкой с OV-225 вводят микрошприцем 1 мм^3 первой (самой концентрированной) смеси ацетоксиаренов фенолов из ГР № 2 (согласно 8.4.4.1) и записывают хроматограмму (рисунок 2). Время удерживания ингредиентов (таблица 9) находят как среднее из трех результатов.

Таблица 9 — ОВУ хлор- и нитрофенолов в установленных в методике условиях хроматографирования

Ингредиент	ОВУ для НЖФ	
	OV-225	SE-30
3-хлорфенол	0,15—0,17	0,09—0,11
2,4-дихлорфенол	0,19—0,21	0,19—0,21
2,4,6-трихлорфенол	0,45—0,47	0,40—0,42
2-нитрофенол	0,45—0,47	0,12—0,13
4-нитрофенол	0,69—0,71	0,19—0,21
Пентахлорфенол	1,0	1,0

Примечания:

1 ОВУ приведены для прибора „Цвет-100", мод. 110.

2 Точка отсчета — ВУ ацетоксипентахлорбензола.

3 Параметры хроматографирования даны в 8.4.6.

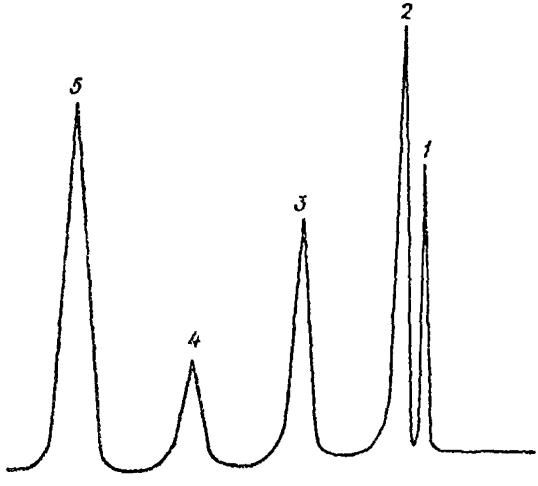

Рисунок 2 — Типичная хроматограмма смеси хлор- и нитрофенолов. Неподвижная фаза OV-225 (5 %), длина колонки 2 м.

1—3-хлорфенол; *2* — 2,4-дихлорфенол; 3 — 2-нитрофенол + 2,4,6-трихлорфенол; *4* — 4-нитрофенол; *5* — 2,3,4,5,6-пентахлорфенол.

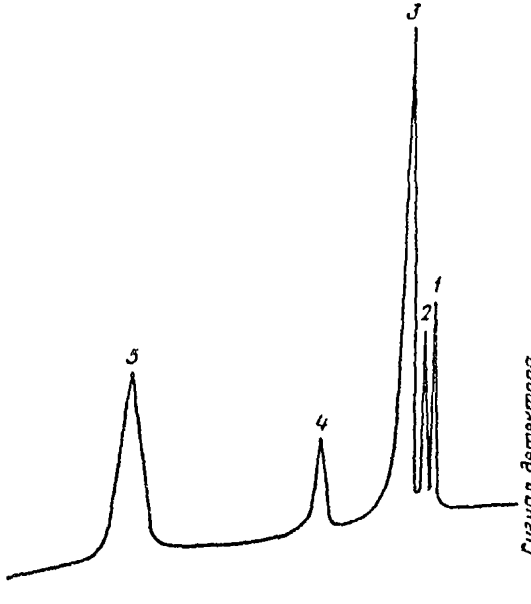

Рисунок 3 — Типичная хроматограмма хлор- и нитрофенолов. Неподвижная фаза SE-30 (5 %), длина колонки 2 м.

1 — 3-хлорфенол; *2* — 2-нитрофенол; *3* — 2,4-дихлорфенол + 4-нитрофенол; *4* — 2,4,6-трихлорфенол; *5* — 2,3,4,5,6-пентахлорфенол.

Вводят в испаритель хроматографа 1 мм^3 АР пробы, полученного, как описано в 8.5.2.1. Хлор- и нитрофенолы идентифицируют, сравнивая ВУ дериватов на полученной хроматограмме с ВУ ацетоксиаренов на хроматограмме градуировочной смеси. При обнаружении на хроматограммах анализатов пика с ОВУ 0,45—0,47, соответствующего неразделяемой на OV-225 смеси 2-нитро- и 2,4,6-трихлорфенолов, необходимо дополнительное исследование на приборе с колонкой на основе SE-30, на которой вышеуказанные фенолы разделяются (таблица 9 и рисунок 3).

8.5.5.2 Алкилфенолы

В испаритель вышедшего на режим хроматографа с ПИД вводят микрошприцем 0,2—1,0 мм^3 ГР № 5 (согласно 8.4.3.2), запускают температурную программу и записывают хроматограмму (рисунок 4). Время удерживания ингредиентов (таблица 10) находят как среднее из трех результатов.

Таблица 10 — ОВУ алкилфенолов в установленных в методике условиях хроматографирования

Ингредиент	ОВУ
Карболовая кислота	0,25—0,27
2-метилфенол	0,31—0,33
2,6-диметилфенол	0,37—0,39
2,5-диметилфенол	0,64—0,66
3,5-диметилфенол	0,83—0,85
3,4-диметилфенол	1,0

Примечания:
1 ОВУ приведены для прибора „Хром-5" с колонкой с НЖФ АФС
2 Точка отсчета — 3,4-диметилфенол
3 Параметры хроматографирования даны в 8.4.6.

Вводят в испаритель прибора 1—5 мм^3 анализата исследуемой пробы, полученного, как описано в 8.5.2.2. Алкилфенолы идентифицируют, сравнивая ВУ ингредиентов на хроматограмме с ВУ компонентов искусственной смеси.

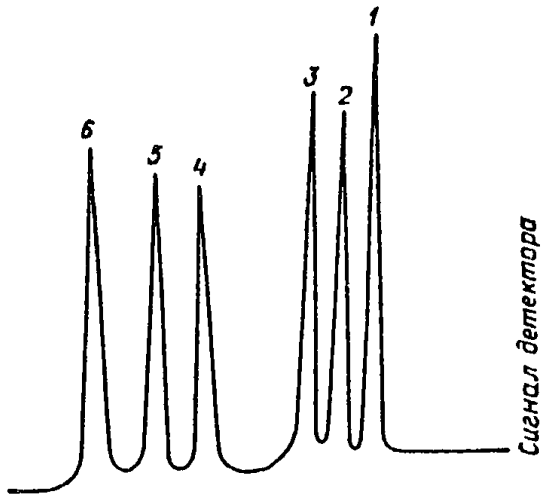

Рисунок 4 — Типичная хроматограмма смеси алкилфенолов. Неподвижная фаза антифомсилан (5 %), длина колонки 2 м.

1 — фенол; *2* — 2-метилфенол; *3* — 2,6-диметилфенол; *4* — 2,5-диметилфенол; *5* — 3,5-диметилфенол; *6* — 3,4-диметилфенол.

Примечание — Хлор- и нитрофенолы не мешают определению алкилфенолов. Исключение составляет 2-нитрофенол, который в условиях данной методики выходит на АФС одним пиком с карболовой кислотой. Поэтому пик последней на хроматограмме алкилфенолов (рисунок 4, пик 1) может оказаться завышенным за счет сигнала 2-нитрофенола. В таких случаях содержание фенола в пробах следует вычислять по разности с учетом концентрации 2-нитрофенола. Для этого дополнительно строят ГГ для 2-нитрофенола с использованием ГР № 3 (согласно 8.4.3.1) и прибора с ПИД по аналогии с тем, как это описано для алкилфенолов.

8.6 Вычисление результатов КХА и их оформление

Площади пиков ингредиентов ($см^2$) рассчитывают по формуле

$$S = h \cdot a.$$

Содержание фенолов в анализируемых пробах ДО или взвеси (10^{-3} ‰) находят по формуле

$$c = \frac{m_{хр}\, \upsilon\, K_{ф}}{\upsilon_{хр}\, M\ (\text{или}\ P)}. \qquad (8.1)$$

При выражении содержания фенолов в пробах взвеси в мкг/дм^3 в формулу вместо M (P) следует подставлять V.

Примечание — При одновременном присутствии в анализатах натурных проб ДО и взвеси карболовой кислоты и 2-нитрофенола, площадь пика первого из этих ингредиентов, подставляемая в расчетную формулу, должна быть исправлена. Для этого по найденной концентрации второго ингредиента (при измерении на приборе с ДЭЗ) с помощью дополнительного ГГ (согласно примечанию к 8.5.5.2) находят площадь, приходящуюся на 2-нитрофенол.

8.7 Оперативный контроль погрешности измерений по методике

Для данной методики установлены значения НОКХП (при использовании метода добавок), приведенные в таблице 11.

Таблица 11

Ингредиент	Диапазон измерений, 10^{-3} ‰	НОКХП методики, %		
		Сходимость при $p = 0,95$ d	Воспроизводимость при $p = 0,95$ D	Погрешность при $p = 0,95$ F
Карболовая кислота	от 0,5 до 60,0	28,0	12,6	51,6
2-метилфенол	0,5 60,0	23,5	9,8	56,4
3,5-диметилфенол	0,5 60,0	28,2	11,2	45,6
3,4-диметилфенол	0,5 60,0	14,0	5,6	38,4
2,6-диметилфенол	0,5 60,0	19,4	7,0	43,2
2,5-диметилфенол	0,5 60,0	41,6	15,4	71,0
4-хлорфенол	2,0 20,0	14,4	5,6	30,0
2,4-дихлорфенол	2,0 20,0	12,0	4,2	29,0
2,4,6-трихлорфенол	2,0 20,0	17,2	7,0	29,0
Пентахлорфенол	2,0 20,0	17,4	7,0	30,0
2-нитрофенол	2,0 20,0	22,0	8,4	31,2
4-нитрофенол	2,0 20,0	22,0	11,2	33,6

8.8 Затраты рабочего времени на проведение КХА

Для анализа 10 проб ДО и взвеси требуется 44,25 чел-ч (хлор- и нитрофенолы) и 40,25 чел-ч (алкилфенолы), в том числе на:

— взятие проб из пробоотборника — 0,25;

— приготовление растворов реактивов — 6;

— подготовку посуды — 4;
— пробоподготовку — 6;
— подготовку прибора к измерениям — 4;
— выполнение измерений:
  — хлор- и нитрофенолы — 20;
  — алкилфенолы — 16;
— на выполнение расчетов —4.

Для анализа каждой пробы морской взвеси требуется добавочное время на фильтрование воды — от 0,5 до 4,0 чел-ч в зависимости от скорости фильтрации и объема воды.

9 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении работы по данному РД следует руководствоваться и неукоснительно соблюдать требования, изложенные в главе „Химические лабораторные работы" наставления [41] и внутрилабораторных инструкциях, особенно в частях, касающихся электробезопасности, обращения с токсичными, вредными, огнеопасными химикатами, правил работы с сосудами под давлением.

10 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Работы по методикам РД могут выполняться инженерами или химиками-аналитиками со средним специальным или высшим образованием либо лицами с более низкой квалификацией, прошедшими специальное целевое (предметное) обучение.

11 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ КХА

Химические анализы должны проводиться в хорошо вентилируемом лабораторном помещении, оборудованном вытяжным шкафом, водопроводом, канализацией, источниками сжатых газов.

Параметры микроклимата в помещении должны быть следующими: температура воздуха 18—25 °С, давление 630—800 мм рт. ст., относительная влажность воздуха 45—80 %.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

Отбор проб донных отложений и взвеси

1 Донные отложения

Отбор масс ДО осуществляется с помощью чистых (отмытых) грунтовой трубки любого типа или дночерпателя (типа ДЧ либо иного). В первом случае имеется возможность дифференциации (стратифицирования) массы, во втором практически всегда имеют дело с интегральными пробами. Пробы отбирают фарфоровой ложкой или шпателем (при отборе проб для анализа на НУВ и фенолы допускается пользоваться металлическим инструментом) из средней, не соприкасающейся со стенками пробоотборника, части массы ДО (особенно это условие важно соблюдать при анализе на элементы). Отобранную массу ДО тщательно гомогенизуют (перемешивают), освобождая ее, насколько это только возможно, от макровключений (камешков, обломочного материала, водорослей и т. п.), помещают в широкогорлую стеклянную (а для определения СЭ — пластиковую) емкость с хорошо закрывающейся крышкой. Не обрабатываемые сразу пробы хранят в морозильной камере холодильника при температуре не выше −10 °С. Срок хранения не должен превышать 2 мес. Время содержания проб без охлаждения следует стремиться максимально сокращать. Массы ДО, отобранные для определения НУВ, допускается консервировать соляной кислотой из расчета 1 $см^3$ на 10 г ДО, и такие пробы, естественно, можно не замораживать.

Перед отбором проб в емкости последние надлежит обработать реактивами, используемыми для экстракции (извлечения) соответствующих ингредиентов и/или для приготовления АР (анализатов), — для предотвращения постороннего загрязнения, а именно: при определении СЭ — 1 %-м раствором азотной кислоты и деионизованной водой; СПАВ — хлороформом (АПАВ) или бензолом (КПАВ и НПАВ) с контролем чистоты на ААС; НУВ — четыреххлористым углеродом с контролем на ИК-спектрофотометре или анализаторе; фенолов — ацетоном и дистиллятом. Аналогично подготавливают емкости, предназначенные для хранения проб морской взвеси.

2 Морская взвесь

Сбор взвеси в морской воде производят фильтрованием пробы воды. Последнюю с этой целью отбирают пластиковыми (конструкции Нискина, „Гидробиос" и т. п.) или стеклянными (например, типа ГР-18) батометрами с требуемых горизонтов. Фильтрование ведут в устройствах для ультрафильтрации (типа фильтра аналитического ФА-47 фирмы „Тензор", Дубна, установки ФМ-02 по [42]), скомплектованных с вакуумными (форвакуумными) насосами с разрежением не хуже 55 кПа (ОХ-10 — по [43]; НРВ-0,25Д — по ГОСТ 14707 и др.). В качестве матрикс предпочтительны ядерные (мембранные) фильтры с диаметром отверстий 0,45 мкм (океанографический стандарт).

Подготовка матрикс заключается в следующем. Если нет штатных фильтров к установке, их нарезают соответственно диаметру устройства. Для определения СЭ фильтры очищают двухкратным кипячением по 20 мин в 1 %-м растворе азотной кислоты и двухкратным — в деионизированном дистилляте, а для определения органических ЗВ фильтры очищают трехкратным кипячением по 10 мин в дистилляте. Затем фильтры высушивают на воздухе и помещают в эксикатор. Перед использованием фильтры доводят до постоянной массы (факультативно, когда содержание ЗВ во взвеси должно быть выражено в 10^{-3} ‰), нумеруют и укладывают в транспортабельные герметичные емкости.

Процесс фильтрования ведут при постоянном перемешивании (взмучивании) морской воды для предотвращения сорбции взвеси на стенках резервуара. Объем фильтрата зависит от содержания взвеси в исходной воде и может составлять от 0,5 до 100 $дм^3$ и более. Фильтры со взвесью ополаскивают небольшим количеством дистиллята (при определении СЭ — деионизованного), лучше не прекращая отсоса, для удаления морских солей во избежание искажения массы отобранной взвеси (при выражении содержания ЗВ в весо-объемных единицах эту операцию, естественно, не производят).

Подсушенные на воздухе фильтры со взвесью помещают в емкости. Хранить их следует в морозильной камере холодильника при температуре не выше −10 °С (не более 1 мес). Сроки содержания проб взвеси без охлаждения, так же как и проб ДО, должны быть как можно меньшими.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)

Контроль характеристик погрешности методик

1 Оперативный контроль погрешности

Для проведения оперативного контроля погрешности методик данного РД хорошо гомогенизированную пробу ДО или фильтры со взвесью делят на две части. Одну часть проводят через стадии анализа, и содержание соответствующего i-го ЗВ в 1 г пробы измеряют 5 раз. Определяют среднее значение

$$\overline{X}_i = \frac{1}{5}\sum_{j=1}^{5} X_{ij}\,. \qquad (Б.1)$$

Во вторую часть пробы v_2 вносят измеряемый ингредиент в таком количестве m, чтобы его концентрация $\overline{C}_{i\,\Sigma}$ стала равна 2—4 $\overline{X}_i$. Пробу с добавкой также анализируют по методике 5 раз. Среднее значение $\overline{C}_{i\,\Sigma}$ находят по формуле, аналогичной (Б.1). После этого вычисляют:

$$K_{доб} = \frac{[\overline{C}_{i\,\Sigma} - \overline{X}_i - \overline{C}_{доб}\,]\cdot 100}{\overline{C}_{доб}}\,,$$

где $\overline{C}_{доб}$ — добавочная концентрация ингредиента, равная m/v_2.

Значение $K_{доб}$ сравнивают с нормативом F из таблиц 3, 5, 7 и 11 РД. Если $K_{доб} \le F$, то погрешность измерений по методике не превышает норматива и результат контроля считается удовлетворительным. Если же $K_{доб} > F$, то результат контроля — неудовлетворителен и должны быть исследованы причины несоответствия. Таковыми причинами могут быть как технологические отклонения от прописи, так и некачественность применяемых реактивов и стандартных веществ. После принятия корректрующих мер по реализации методики оперативный контроль (ОК) повторяют.

Данная процедура позволяет контролировать стабильность градуировочных характеристик методик.

Результаты измерений заносятся в журнал ОК по нижеприведенной форме (таблица Б.1).

Контроль производится 1 раз в 2 мес или каждый раз после ремонта, модернизации, перемонтажа измерительного прибора.

Таблица Б.1

Загрязняющее вещество	Масса пробы (г) или объем воды, $дм^3$	Концентрация ЗВ, 10^{-3} ‰ или $мкг/дм^3$	$\overline{X}_l$ 10^{-3} ‰ или $мкг/дм^3$	Внесено добавки	Концентрация ЗВ (фон+доб.) 10^{-3} ‰ или $мкг/дм^3$	$\overline{C}_{l\Sigma}$ 10^{-3} ‰ или $мкг/дм^3$
1	2	3	4	5	6	7
		X_{l1} X_{l2} X_{l3} X_{l4} X_{l5}			$C_{l\Sigma 1}$ $C_{l\Sigma 2}$ $C_{l\Sigma 3}$ $C_{l\Sigma 4}$ $C_{l\Sigma 5}$	

2 Контроль сходимости

Проводят 2 измерения содержания ЗВ в пробе ДО, ранее уже анализировавшейся, или в ГСО ДО. Результаты измерений заносятся в графу 11 таблицы Б.1. По разности результатов находят значение сходимости $d_р$ по формуле

$$d_р = \frac{(A_1 - A_2) \cdot 100}{\overline{X}_l},$$

где $\overline{X}_l$ — известная по предыдущему анализу концентрация ЗВ.

$K_{доб}$	Норматив F	Вывод (уд. или неуд.)	Контроль сходимости	Расчет $d_р$	Норматив d	Вывод (уд. или неуд.)	Дата контроля
8	9	10	11	12	13	14	15
			A_1 A_2				

Значение $d_р$ должно быть $\leq d$ из соответствующих таблиц 3, 5, 7 и 11. В этом случае наблюдается удовлетворительная сходимость. Если $d_р > d$, то сходимость неудовлетворительна. Периодичность контроля сходимости — после 20—30 анализов. Контрольные пробы хранят в холодильнике не более 2 мес.

Примечание — По методическим причинам контроль сходимости результатов при определении ЗВ во взвесях невыполним.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(информационное)

Библиография

1. ТУ 25—7713.0031. Весы лабораторные 4-го класса (технич.), модель ВЛ 3134 М.
2. ТУ 79 РСФСР—335. Сушильный шкаф.
3. ТУ 92 208. Электроплитка с закрытой спиралью и регулятором температуры, тип ПЭК—800/3.
4. ТУ 6—19—45. Флаконы полиэтиленовые.
5. ТУ 79 РСФСР 102. Насос вакуумный, тип НВЭ.
6. ТУ 25—11—1173. Колба Бунзена.
7. ТУ 64—1—596. Промывалка пластмассовая.
8. ТУ 6—09—2502—77. Вода деионизированная.
9. ГСО 2293. Стандартный образец металлов.
10. ГСО 2294. Стандартный образец металлов.
11. ТУ 6—21—39. Поверочный газ нулевой.
12. ТУ 25—05—1689. pH-метр марки „pH-121".
13. ТУ 25—11—834—73. Мешалка магнитная с подогревом ММ3М.
14. ТУ 64—1—707. Штатив лабораторный с лапками и кольцами, тип ШЛ.
15. ТУ 6—09—1678—77. Фильтры бумажные.
16. ТУ 25—11—1045. Колонка ионообменная.
17. ТУ 6—09—64—75. Додецилсульфат натрия.
18. ТУ 6—09—15—121—74. Цетилпиридинийхлорид.
19. ТУ 6—09—10—845—77. Этилендиамин.
20. ТУ 6—09—587—76. Хлорид аммония.
21. ТУ 6—09—402—75. Спирт изопропиловый.
22. ТУ 301—12—009—91. Анализатор содержания нефтепродуктов в воде лабораторный АН-2.
23. ТУ 5.375—4170. Центрифуга типа ЦАС-3 У-42.
24. ТУ 46—22—608. Баня водяная.
25. ТУ 6—09—1181—76. Бумага индикаторная универсальная.
26. ТУ 6—09—3916—75. Алюминия оксид для хроматографии II степени активности.
27. ТУ 6—09—3219—75. Углерод четыреххлористый.
28. ТУ 6—09—3375—78. Гексан.
29. ТУ 6—09—3659—74. Гексадекан.
30. ТУ 6—09—921—75. Изооктан, д/хроматографии.
31. ТУ 6—09—06—454. Изооктан, д/спектроскопии.
32. ТУ 25—1819.0021—90. Секундомер.

33. ТУ 25—1894.003—90. Секундомер.
34. ТУ 25—05—2152. Микрошприц.
35. ТУ 25—05—2815. Колонка хроматографическая.
36. ТУ 6—09—3513—75. Ацетон.
37. ТУ 6—09—701—76. Изобутиловый эфир уксусной кислоты.
38. ФС 42 1865. Антифомсилан.
39. ГСО № 1762. Стандартный раствор фенола.
40. ГСО № 1763. Стандартный раствор 2-метилфенола.
41. Правила по технике безопасности при проведении наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. — Л.: Гидрометеоиздат, 1983.
42. ТУ 1Г2.966.249. Фильтры мембранные типа ФМ-02.
43. ТУ 64—1—2941—81. Отсасыватель хирургический ОХ-10.

ЛИСТ РЕГИСТРАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ РД 52.10.556—95

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа	Подпись	Дата внесения изм.	Дата введения изм.
	измененного	замененного	нового	аннулированного				

ЛИСТ РЕГИСТРАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ РД 52.10.556—95

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа	Подпись	Дата внесения изм.	Дата введения изм.
	измененного	замененного	нового	аннулированного				

Научно-производственное издание

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ
В ПРОБАХ МОРСКИХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ВЗВЕСИ

Редактор О. М. Федотова.
Корректор О. В. Андреева

ЛР № 020228 от 8.10.91 г.

Подписано в печать 9.12.96. Формат 60×84/16. Бумага книжно-журнальная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 3,23. Тираж 530 экз. Индекс ОЛ-25. Заказ 182

Гидрометеоиздат, 199397, Санкт-Петербург, ул. Беринга, ул. 38.
ФОП, 249020, Обнинск, ул. Королева, д. 6.

gost.e-ecolog.ru