ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
_____ И.Л.Феофанов
"18" [illegible] 2009 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ ДОЛЕЙ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЧВАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД И ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ МЕТОДОМ ВЫСОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2009 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

Заместитель директора ФГУ «ФЦАО» М.Ю.Гавриков

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру: ФР.131.2009.06214

Разработчик:

Аналитический центр ЗАО «РОСА»

Адрес: 119297 , г. Москва, ул. Родниковая, 7, стр.35
Телефон: (495) 439 52 13
Факс: (495) 435 13 00

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод, отходах производства и потребления (далее в твердых объектах). Диапазоны измерений приведены в Таблице 1.

Продолжительность анализа 1 пробы не менее 3–х часов.

Блок–схема анализа приведена в Приложении 1.

Таблица 1

Диапазоны измерений массовых долей ПАУ

Наименование вещества	Диапазон измерений, мкг/кг	Наименование вещества	Диапазон измерений, мкг/кг
Нафталин	20–2000	Бенз(а)антрацен	6–2000
Аценафтен	6–2000	Хризен	3–2000
Флуорен	6–2000	Бензо(в)флуорантен	6–2000
Фенантрен	6–2000	Бензо(к)флуорантен	1–2000
Антрацен	1–2000	Бензо(а)пирен	1–2000
Флуорантен	20–2000	Дибенз(a,h)антрацен	6–2000
Пирен	20–2000	Бензо(g,h,i)перилен	6–2000

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в Таблице 2.

Таблица 2

Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Наименование вещества, диапазон измерений, мкг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности*) (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %
Нафталин			
от 20 до 500 вкл.	16	25	50
св. 500 до 1000 вкл.	7	18	36
св. 1000 до 2000 вкл.	4	8	16
Аценафтен			
от 6 до 80 вкл.	14	20	40
св. 80 до 1000 вкл.	10	11	22
св. 1000 до 2000 вкл.	8	10	20

Наименование вещества, диапазон измерений, мкг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности*) (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %
Флуорен			
от 6 до 80 вкл.	17	20	40
св. 80 до 1000 вкл.	10	13	26
св. 1000 до 2000 вкл.	7	9	18
Фенантрен			
от 6 до 80 вкл.	12	25	50
св. 80 до 1000 вкл.	9	11	22
св. 1000 до 2000 вкл.	8	10	20
Антрацен			
от 1 до 16 вкл.	18	25	50
св. 16 до 1000 вкл.	8	12	24
св. 1000 до 2000 вкл.	7	9	18
Флуорантен			
от 20 до 60 вкл.	20	23	46
св. 60 до 1000 вкл.	10	19	38
св. 1000 до 2000 вкл..	7	9	18
Пирен			
от 20 до 150 вкл.	16	23	46
св. 150 до 1000 вкл.	10	17	34
св. 1000 до 2000 вкл.	5	9	18
Бенз(а)антрацен			
от 6 до 80 вкл.	10	21	42
св 80 до 1000 вкл.	9	13	26
св 1000 до 2000 вкл..	7	10	20
Хризен			
от 3 до 80 вкл.	17	26	52
св. 80 до 300 вкл.	15	17	34
св. 300 до 1000 вкл.	11	14	28
св. 1000 до 2000 вкл.	9	11	22
Бензо(в)флуорантен			
от 6 до 80 вкл.	11	21	42
св. 80 до 1000 вкл.	7	13	26
св. 1000 до 2000 вкл.	7	11	22
Бензо(к)флуорантен			
от 1 до 80 вкл.	15	24	48
св. 80 до 1000 вкл.	11	12	24
св. 1000 до 2000 вкл.	5	9	18
Бензо(а)пирен			
от 1 до 80 вкл.	16	25	50
св 80 до 1000 вкл.	10	12	24
св. 1000 до 2000 вкл.	7	9	18

Наименование вещества, диапазон измерений, мкг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_{r_2}, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности*) (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %
Дибенз(a,h)антрацен			
от 6 до 80 вкл.	18	24	48
св. 80 до 1000 вкл.	10	15	30
св. 1000 до 2000 вкл.	7	10	20
Бензо(g,h,i)перилен			
от 6 до 80 вкл.	12	22	44
св. 80 до 1000 вкл.	9	12	24
св. 1000 до 2000 вкл.	7	11	22

*) Соответствует расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

2.1. Средства измерений

2.1.1. Хроматографическая система в комплекте:

– Насос высокого давления на 2 или 4 элюента.

– Детектор флуоресцентный.

– Детектор на диодной матрице или УФ–детектор.

– Устройство для автоматического отбора и ввода проб (автосэмплер).

Примечание: Допускается использовать ручной ввод пробы.

– Колонка хроматографическая металлическая с фазой на основе силикагеля с привитыми группами C_{18} размером 125×3,2 мм, например, фирмы «Phenomenex» (США).

– Петля дозирующая вместимостью 100 мм^3.

Допускается использовать хроматограф любой марки, позволяющий проводить хроматографический анализ в условиях, приведенных в п. 8.1, с необходимой чувствительностью.

2.1.2. Весы лабораторные по ГОСТ 24104 общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г с ценой деления 0,1 мг.

2.1.3. Колбы мерные вместимостью 25 и 10 см^3 по ГОСТ 1770, класс точности 2.

2.1.4. Микрошприцы вместимостью 0,05, 0,1, 0,25, 0,50 и 1 см^3, например, фирмы «Hamilton».

2.1.6. Стандартный образец бензо(а)пирена (ГСО) в виде раствора с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 в ацетонитриле с относительной погрешностью

аттестованного значения не более 4 % или вещество гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 98 %.

2.1.7. Стандартный образец нафталина (ГСО) в виде раствора с массовой концентрацией 1 мг/см^3 в этаноле с относительной погрешностью аттестованного не более 4 % или вещество гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 98 %.

2.1.8. Органические вещества гарантированной чистоты: аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бензо(в)флуорантен, бензо(к)флуорантен, дибенз(a,h)антрацен и бензо(g,h,i)перилен с содержанием основного вещества не менее 98 %, например, производства фирм «Supelco», «ChemService».

Примечание: Допускается использовать готовые аттестованные растворы ПАУ с относительной погрешностью аттестованного значения не более 4 %.

2.1.9. Цилиндр мерный вместимостью 25 см^3 по ГОСТ 1770, класс точности 2.

2.2. Вспомогательные устройства

2.2.1. Баня песчаная с температурным режимом 50–100 °С, снабженная регулятором температуры, например, фирмы «Gerhardt».

2.2.2. Баня ультразвуковая, например, «Branson 3510» фирмы «Branson Ultrasonics B.V.» (Нидерланды).

2.2.3. Дистиллятор или установка для получения деионизированной воды по ГОСТ 6709 или по ГОСТ Р 52501 (2 степени чистоты).

2.2.4. Колбы конические с притертыми пробками вместимостью 50 см^3 по ГОСТ 25336.

2.2.5. Компьютер персональный, позволяющий работать с программным обеспечением для сбора информации и обработки хроматограмм.

2.2.6. Принтер любой.

2.2.7. Ступки и пестики фарфоровые по ГОСТ 9147.

2.2.8. Флаконы герметично закрывающиеся с завинчивающимися крышками вместимостью 1,5–2 см^3, снабженные прокладками с тефлоновым покрытием.

2.2.9. Форколонка с картриджем размером 15*3,2 мм с сорбентом на основе силикагеля с привитыми группами C_{18}, зернением 7 мкм, например, фирмы «Perkin Elmer».

2.2.10. Холодильник двухкамерный бытовой, обеспечивающий температуру холодильной камеры (2–10) °С и морозильной камеры –(12–24) °С.

2.2.11. Чаши выпаривательные фарфоровые № 1–4 по ГОСТ 9147–80.

2.2.12. Шкаф сушильный, например, СНОЛ ТУ 16–681.032.

2.2.13. Воронки для фильтрования В–25–50 ХС, по ГОСТ 25336.

Допускается использовать вспомогательные устройства, имеющие аналогичные технические характеристики.

2.3. Материалы

2.3.1. Бумага писчая и калька.

2.3.2. Вата медицинская хирургическая хлопковая по ГОСТ 5556.

2.3.3. Образец песка.

2.4. Реактивы

2.4.1. Ацетонитрил для жидкостной хроматографии, например, фирмы «Merck».

2.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деионизированная по ГОСТ Р 52501 (2 класс чистоты).

2.4.3. Диэтиловый эфир стабилизированный по ГОСТ 6265.

2.4.4. Натрий сернокислый (натрия сульфат) безводный, ч.д.а. по ГОСТ 4166.

Допускается использовать реактивы других производителей при условии, что их квалификация не хуже, чем у вышеуказанных.

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения массовых долей ПАУ выполняют методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектированием и одновременной регистрацией поглощения света с помощью фотодиодной матрицы или УФ–детектора после экстракции из проб твердых объектов диэтиловым эфиром и концентрирования экстракта упариванием.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

4.2. При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию инженера или техника–химика, владеющих методом хроматографического анализа, знающих конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

К выполнению работ по пробоподготовке допускают лиц, имеющих квалификацию техника–химика или лаборанта–химика, обученных методике подготовки пробы для хроматографического анализа.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20–28) °С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С
частота переменного тока	(50±1) Гц
напряжение в сети	(220±22) В

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ТВЕРДЫХ ОБЪЕКТОВ

7.1. Отбор проб твердых объектов осуществляют в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02 «Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа» во флаконы из темного стекла с широким горлом и плотно закрывающимися крышками. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 100 г.

Примечание: допускается использовать пластиковые флаконы с завинчивающимися крышками.

7.2. Отобранную пробу анализируют в течение суток, если такой возможности нет, то пробу хранят в закрытых флаконах при температуре 2–10 °С не более 14 дней.

7.3. При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

– место, время и дата отбора;
– цель анализа;
– шифр пробы;
– должность, фамилия отбирающего пробу.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка аппаратуры

Подготовку хроматографической системы и компьютера к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. На компьютере в программе управления создают метод анализа с использованием абсолютной градуировки согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения. В качестве элюентов используют элюент А и элюент В, которые представляют собой, соответственно, деионизированную воду и ацетонитрил.

Для удаления растворенных газов (кислорода и др.) из растворителей в системе применяют вакуумный дегазатор.

Ввод пробы в колонку осуществляют через инжектор с помощью дозирующей петли вместимостью 100 мм^3.

Хроматографическую систему включают в соответствии с инструкцией по эксплуатации и выводят на режим при следующих рекомендуемых условиях:

Начальные параметры:

скорость элюирования		0,5 $см^3$/мин
элюенты:	A	50 %
	B	50 %

Регистрация поглощения UV–254 нм с шириной полосы 4 нм

Флуоресценция–с программированием длин волн (нм) по времени (мин):

Time	Excitation	Emission
0	280	350
7.80	280	325
9.80	280	365
10.80	260	420
13.00	260	420
15.00	265	380
18.70	290	420
21.50	290	400
23.00	290	400
24.55	290	420

Объем вводимой пробы 10 $мм^3$

Примечание: Условия программирования могут меняться в зависимости от свойств хроматографической колонки.

Хроматографирование проводят в градиентном режиме (с переменным составом элюента) с постоянной скоростью элюирования в течение 25–27 мин при условиях А (вода) – от 50 % до 0 %, В (ацетонитрил) – от 50 % до 100 %, и 2–3 мин при условии В (ацетонитрил) – 100 %.

8.2. Приготовление градуировочных растворов

Исходные градуировочные растворы определяемых ПАУ с массовой концентрацией 200 мкг/$см^3$ готовят в ацетонитриле весовым методом из веществ гарантированной чистоты или используют в качестве исходного раствора ГСО или аттестованные растворы.

Промежуточные градуировочные растворы смеси ПАУ готовят следующим образом: по 1 $см^3$ исходных растворов нафталина, флуорантена и пирена помещают в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ и доводят объем раствора до метки ацетонитрилом; по 1 $см^3$ остальных ПАУ помещают в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ и доводят объем раствора до метки ацетонитрилом.

Основной градуировочный раствор смеси ПАУ готовят в мерной колбе вместимостью 10 $см^3$. С помощью микрошприца помещают в колбу определенные объемы промежуточных растворов (см. табл. 3) и доводят объем раствора до метки ацетонитрилом. Значения массовой концентрации каждого ПАУ в основном градуировочном растворе приведены в Таблице 3.

Исходные и промежуточные градуировочные растворы смеси ПАУ хранят в морозильной камере при температуре –(12–24) °С в герметично закрытых ем-

костях не более 6 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Основной градуировочный раствор хранят в морозильной камере при температуре не более –(12–24) °С в герметично закрытой емкости не более 3 месяцев. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Основной градуировочный раствор используется в качестве градуировочного раствора C_1.

Градуировочные растворы C_2, C_3, C_4 и C_5 готовят из основного раствора путем разбавления ацетонитрилом. Для этого во флаконы помещают последовательно 300, 200, 150 и 50 мм^3 основного раствора и добавляют соответственно 700, 800, 850 и 950 мм^3 ацетонитрила, флаконы герметично закрывают. Общий объем каждого приготовленного градуировочного раствора составляет 1 см^3. Массовые концентрации ПАУ в градуировочных растворах приведены в Таблице 4.

Примечание: Допускается использовать градуировочные растворы с другими массовыми концентрациями с корректировкой схемы приготовления градуировочных растворов.

Градуировочные растворы C_2–C_5 хранят в морозильной камере при температуре –(12–24) °С в герметично закрытых емкостях не более 1 месяца. Перед использованием градуировочные растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

8.3. Установление градуировочной характеристики

Компьютер устанавливают в режим измерения факторов отклика по методу абсолютной градуировки.

Каждый градуировочный раствор хроматографируют дважды при условиях, указанных в п. 8.1, рассчитывая среднее значение площади пика для 5 градуировочных растворов. Затем с помощью программного модуля градуировки управляющей программы строят градуировочный график (используя метод наименьших квадратов), откладывая по оси абсцисс (X) массовую концентрацию определяемого ПАУ ($C_{ст}$) в градуировочном растворе, а по оси ординат (У) усредненные площади пиков ($S_{ст}$) определяемого ПАУ (стандартного образца). Получают градуировочный график и относительный градуировочный коэффициент А, который используют при обработке результатов измерений. Коэффициент линейной корреляции должен быть не менее 0,98.

Градуировку хроматографа проводят не реже 1 раза в 6 мес. и при каждой смене хроматографической колонки или после ремонта оборудования.

Проверку стабильности градуировочных характеристик проводят перед выполнением измерений серии проб по результатам хроматографирования одного из градуировочных растворов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное значение массовой концентрации отличается от аттестованного значения не более чем на 20 %, а время удерживания определяемых ПАУ в градуировочном растворе отклоняется от установленного при градуировке времени удерживания не более чем на 3%.

Таблица 3

Приготовление промежуточных и основного градуировочных растворов

№	Наименование вещества	Промежуточные растворы				Основной градуировочный раствор (C_1), (мерная колба 10 $см^3$)	
		Массовая концентрация вещества в исходном растворе, $мкг/см^3$	Отбираемый объем исходного раствора, $см^3$	Вместимость мерной колбы, $см^3$	Массовая концентрация вещества в растворе, $мкг/см^3$	Отбираемый объем промежуточного раствора, $мм^3$	Массовая концентрация вещества в растворе, $мг/дм^3$
1	Нафталин	200	1	10	20	150	0,3
2	Аценафтен	200	1	25	8	100	0,08
3	Флуорен	200	1	25	8	100	0,08
4	Фенантрен	200	1	25	8	100	0,08
5	Антрацен	200	1	25	8	20	0,016
6	Флуорантен	200	1	10	20	150	0,3
7	Пирен	200	1	10	20	150	0,3
8	Бенз(а)антрацен	200	1	25	8	100	0,08
9	Хризен	200	1	25	8	50	0,04
10	Бензо(в)флуорантен	200	1	25	8	100	0,08
11	Бензо(к)флуорантен	200	1	25	8	20	0,016
12	Бензо(а)пирен	200	1	25	8	20	0,016
13	Дибенз(a,h)антрацен	200	1	25	8	100	0,08
14	Бензо(g,h,i)перилен	200	1	25	8	100	0,08

Таблица 4

Массовые концентрации ПАУ в градуировочных растворах

№	Вещество	Массовая концентрация градуировочного раствора, $мг/дм^3$				
		C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
1	Нафталин	0,3	0,09	0,06	0,045	0,015
2	Аценафтен	0,08	0,024	0,016	0,012	0,004
3	Флуорен	0,08	0,024	0,016	0,012	0,004
4	Фенантрен	0,08	0,024	0,016	0,012	0,004
5	Антрацен	0,016	0,0048	0,0032	0,0024	0,0008
6	Флуорантен	0,3	0,09	0,06	0,045	0,015
7	Пирен	0,3	0,09	0,06	0,045	0,015
8	Бенз(а)антрацен	0,08	0,024	0,016	0,012	0,004
9	Хризен	0,04	0,012	0,008	0,006	0,002
10	Бензо(в)флуорантен	0,08	0,024	0,016	0,012	0,004
11	Бензо(к)флуорантен	0,016	0,0048	0,0032	0,0024	0,0008
12	Бензо(а)пирен	0,016	0,0048	0,0032	0,0024	0,0008
13	Дибенз(a,h)антрацен	0,08	0,024	0,016	0,012	0,004
14	Бензо(g,h,i)перилен	0,08	0,024	0,016	0,012	0,004

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика по-прежнему нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием других градуировочных растворов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении отклонения результата от градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

Компоненты идентифицируют по абсолютным временам удерживания.

8.4. Установление поправочного коэффициента

Образцы для установления поправочного коэффициента представляют собой смеси, аттестованные по процедуре приготовления. Для приготовления образцов используют пробы песка, содержащие ПАУ в массовых долях меньше нижней границы измерений (для каждого определяемого вещества). Для каждой серии проб проводят анализ холостой пробы: 1 г пробы подвергают процедуре подготовки пробы по п. 9.2 и выполняют измерения по п. 9.3.

Для установления поправочного коэффициента, учитывающего потери при пробоподготовке, 1 г пробы песка помещают в коническую колбу вместимостью 50 см^3, вводят микрошприцем растворы ПАУ с аттестованным значением, закрывают пробкой, встряхивают и оставляют в покое на 30–60 мин. Далее проводят пробоподготовку по п. 9.2. Для определения поправочных коэффициентов во всем диапазоне измерения такую процедуру проводят для образцов с массовыми долями ПАУ, соответствующими нижней, верхней границам и середине диапазона измерений (см. табл. 1). Полученный экстракт хроматографируют и определяют массовую долю каждого ПАУ в аттестованном образце, подвергнутом процедуре пробоподготовки. Затем вычисляют поправочный коэффициент K_i как отношение измеренного значения массовой доли ПАУ в образце, подвергнутом процедуре пробоподготовки, к значению массовой доли этого вещества в образце по формуле:

$$K_i = \frac{X_i}{C_i},$$

где X_i – измеренное значение массовой концентрации ПАУ в i–ом образце;

C_i – аттестованное значение массовой концентрации ПАУ в i–ом образце;

Для каждой точки диапазона измерений используют не менее 10 аттестованных образцов с одинаковой массовой долей и рассчитывают K_i для каждого результата. Поправочный коэффициент $K_п$ для всего диапазона измерений одного вещества рассчитывают как среднее арифметическое значение полученных коэффициентов K_i. *Поправочный коэффициент обязательно устанавливают при внедрении методики. Значение поправочного коэффициента для всех веществ, кроме нафталина, должно быть не менее 0,4, для нафталина не менее 0,3.*

$К_п$ проверяют при смене оператора, осуществляющего пробоподготовку, путем анализа образцов для контроля в соответствии с п. 12.2. При получении удовлетворительных результатов контроля используют ранее установленный коэффициент $К_п$. В случае получения отрицательных результатов контроля $К_п$ устанавливают заново.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений массовых концентраций ПАУ выполняют следующие операции.

9.1. Подготовка аппаратуры

Хроматографическую систему выводят на режим в соответствии с условиями, указанными в п. 8.1. Компьютер устанавливают в режим измерения массовых концентраций для метода абсолютной градуировки с использованием определенных при градуировке градуировочных коэффициентов.

9.2. Подготовка пробы

9.2.1. Предварительная подготовка пробы твердого объекта. Отобранную пробу (без предварительного подсушивания) высыпают на бумагу и удаляют механические включения (неразложившиеся корни, растительные остатки, камни и др.), затем растирают, при необходимости, в фарфоровой ступке и перемешивают. Далее пробу рассыпают на другом листе бумаги или кальки ровным слоем и делят по диагонали на четыре треугольника (метод квартования), из которых два противоположных удаляют, а из двух оставшихся образуют усредненную пробу, из которой отбирают образцы для хроматографического анализа и для определения влажности.

9.2.2. Определение влажности пробы твердого объекта. Определение влажности проводится в соответствии с ГОСТ 26713. Навеску пробы 15–20 г помещают в фарфоровую чашку и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 105–110 °С в течение 5 час. Затем чашку с навеской вынимают, охлаждают на воздухе в течение 30 мин и взвешивают. Каждое последующее взвешивание проводят после высушивания в течение 30 мин и охлаждения чашки на воздухе в течение 30 мин. Измерение считается законченным, если разность результатов 2–х последующих взвешиваний не превышает 0,1 г (значение влажности образца используют при расчетах массовых долей ПАУ в твердых объектах).

9.2.3. Подготовка пробы. Взвешивают 1 г пробы твердого объекта, помещают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 50 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ диэтилового эфира с использованием мерного цилиндра, закрывают пробкой и помещают в ультразвуковую баню на 30 мин. Затем экстракт сушат, пропуская его через сернокислый натрий.

Далее экстракт упаривают на песчаной бане при температуре (60±5) °С до едва заметных следов эфира (нельзя упаривать досуха!). После этого к остатку добавляют 1 см^3 ацетонитрила, полученный раствор переносят во флакон вместимостью 2 см^3 и герметично закрывают.

9.3. Проведение измерений

Подготовленные экстракты хроматографируют в тот же день. В случае невозможности немедленного проведения анализа экстракты хранят в герметично закрытой посуде в морозильнике при температуре –(12–24) °С не более 7 суток. Экстракты, хранившиеся в морозильнике, перед анализом выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Компоненты идентифицируют по абсолютным временам удерживания в соответствии с градуировкой (см. п. 8.3). В случае, когда массовая концентрация определяемого ПАУ в экстракте выше, чем максимальная массовая концентрация градуировочной характеристики, экстракт следует разбавить ацетонитрилом и провести повторное измерение. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления.

При наличии детектора на диодной матрице правильность определения обнаруженных ПАУ можно подтвердить идентификацией пиков по УФ–спектрам, если массовая концентрация вещества в экстракте достаточна для измерения спектра.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений массовых концентраций ПАУ выполняют с помощью компьютера в соответствии с градуировочной характеристикой с учетом концентрирования и потерь при пробоподготовке по формуле:

$$X = \frac{S_x \times V_э \times 100}{A \times K_п \times M \times (100 - W)} \times 1000, \text{ где:}$$

X –массовая концентрация определяемого ПАУ в пробе, мкг/кг;

$V_э$ –объем экстракта, см^3;

S_x –площадь пика определяемого ПАУ в экстракте, мВ*с;

A –относительный градуировочный коэффициент, мВ*с*см^3/мкг (см. п. 8.4);

$K_п$–поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке;

M –масса образца, отобранного для анализа, г;

W –влажность образца, %,

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \times 100, \text{ где:}$$

m_1–масса чашки с навеской до высушивания, г;
m_2– масса чашки с навеской после высушивания, г;
m–масса чашки, г.

При поступлении единичных проб твердых объектов по каждой пробе проводят два параллельных определения. За результат измерения массовой доли принимают среднее арифметическое значение результатов параллельных определений X_1 и X_2 в двух параллельных пробах твердого объекта при выполнении условия:

$$200*|X_1-X_2| \le r(X_1+X_2), \text{ где}$$

r – значение предела повторяемости (см. табл. 5).

Если это условие не выполняется, то проводят повторные определения и проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости согласно ГОСТ Р ИСО 5725– 6, раздел 5.

При поступлении партии однотипных проб (более 10) по каждой пробе допускается проведение одного определения. За результат измерений принимают результат единичного определения. Для контроля результатов измерений отбирают каждую десятую пробу (но не менее 1) и проводят для нее два параллельных измерения. Проверку приемлемости результатов измерений осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725–6. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r), приведенного в Таблице 5.

При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725–6. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в Таблице 5.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. Результаты измерений в протоколе представляют в виде:

$X \pm \Delta$, мкг/кг, $P = 0{,}95$, где

$\Delta = \delta \times 0{,}01 \times X$

δ–значение показателя точности (см. табл.2).

11.2 Допустимо результат измерений в протоколах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm \Delta_л$, P=0.95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

X – результат измерений, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_л$–значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Таблица 5

Диапазон измерений, значения предела повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0.95

Наименование вещества, диапазон измерений, мкг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Нафталин		
от 20 до 500 вкл.	45	70
св. 500 до 1000 вкл.	20	50
св. 1000 до 2000 вкл.	11	22
Аценафтен		
от 6 до 80 вкл.	39	56
св. 80 до 1000 вкл.	28	31
св. 1000 до 2000 вкл.	22	28
Флуорен		
от 6 до 80 вкл.	48	56
св. 80 до 1000 вкл.	28	36
св. 1000 до 2000 вкл.	20	25
Фенантрен		
от 6 до 80 вкл.	34	70
св. 80 до 1000 вкл.	25	31
св. 1000 до 2000 вкл.	22	28
Антрацен		
от 1 до 16 вкл.	50	70
св. 16 до 1000 вкл.	22	34
св. 1000 до 2000 вкл.	20	25
Флуорантен		
от 20 до 60 вкл.	56	64
св. 60 до 1000 вкл.	28	53
св 1000 до 2000 вкл..	20	25
Пирен		
от 20 до 150 вкл.	45	64
св. 150 до 1000 вкл.	28	48
св. 1000 до 2000 вкл	14	25
Бенз(а)антрацен		
от 6 до 80 вкл	28	59
св 80 до 1000 вкл.	25	36
св. 1000 до 2000 вкл..	20	28
Хризен		
от 3 до 80 вкл.	48	73
св. 80 до 300 вкл.	42	48
св. 300 до 1000 вкл.	31	39
св. 1000 до 2000 вкл.	25	31

Наименование вещества, диапазон измерений, мкг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Бензо(в)флуорантен		
от 6 до 80 вкл.	31	59
св. 80 до 1000 вкл.	20	36
св. 1000 до 2000 вкл.	20	31
Бензо(к)флуорантен		
от 1 до 80 вкл.	42	67
св. 80 до 1000 вкл.	31	34
св. 1000 до 2000 вкл.	14	25
Бензо(а)пирен		
от 1 до 80 вкл.	45	70
св. 80 до 1000 вкл.	28	34
св. 1000 до 2000 вкл.	20	25
Дибенз(a,h)антрацен		
от 6 до 80 вкл.	50	67
св. 80 до 1000 вкл.	28	42
св. 1000 до 2000 вкл.	20	28
Бензо(g,h,i)перилен		
от 6 до 80 вкл.	34	62
св. 80 до 1000 вкл.	25	34
св. 1000 до 2000 вкл.	20	31

11.3. Результаты измерений при занесении в протокол анализа округляют с точностью до:

при массовой доле от 1 мкг/кг до 10 мкг/кг – 0,1 мкг/кг;
при массовой доле от 10 мкг/кг до 100 мкг/кг – 1 мкг/кг;
при массовой доле от 100 мкг/кг до 1000 мкг/кг – 10 мкг/кг

12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль стабильности результатов измерений путем контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, промежуточной прецизионности и погрешности;
- оперативный контроль процедуры измерений путем оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

Периодичность оперативного контроля процедуры измерений и алгоритмы контрольных процедур (с использованием метода добавок, с использованием образцов для контроля и т.п.), а также реализуемые процедуры контроля ста-

бильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

12.2. Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля:

Образцы для контроля представляют собой пробы песка с массовыми долями ПАУ, не превышающими 20 % нижней границы диапазона измерений, с внесенными добавками аттестованных растворов ПАУ. Для приготовления образцов для контроля две навески песка по 1 г помещают в конические колбы вместимостью 50 $см^3$, после чего микрошприцем вводят градуировочный раствор ПАУ (для получения концентраций ПАУ равных $С_3$, вводят 200 $мм^3$ основного градуировочного раствора, см. таблице 3), закрывают пробкой, встряхивают и оставляют в покое на 30–60 мин. Затем образцы почвы анализируют в соответствии с п. 9.3.

Результат контрольной процедуры $К_к$ (мкг/кг) рассчитывают по формуле:

$$K_K = X - C \text{, где}$$

X – результат измерений;

C – аттестованное значение ПАУ в образце для контроля.

Для оценки качества процедуры выполнения измерений рассчитывают норматив контроля К по формуле:

$К = \Delta_л$,

где $\pm \Delta_л$ – характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая аттестованному значению ОК.

Примечание: Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения:: $\Delta_л = 0{,}84\,\Delta$, где Δ – показатель точности МВИ, $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot C$, где С – аттестованное значение образца для контроля. Значения δ приведены в Таблице 2.

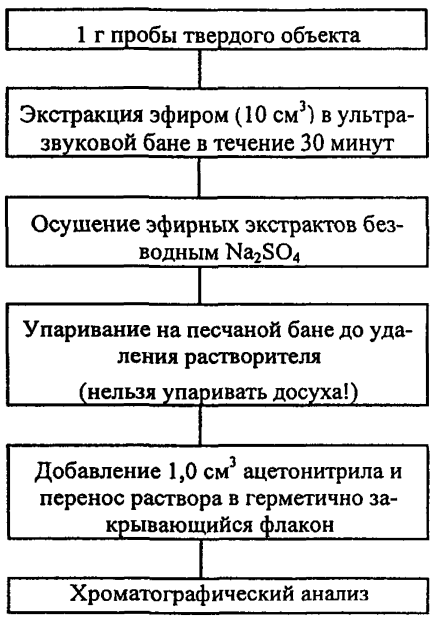
Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$|К_к| \leq |К|$ процедуру анализа признают удовлетворительной. Претензии к качеству процесса измерений не предъявляют.

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Блок–схема анализа ПАУ в твердых объектах



1234

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.03.11.45 / 2007

Методика выполнения измерений *массовых долей полициклических ароматических*
наименование измеряемой величины; объект
углеводородов (*ПАУ*) в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах
и метода измерений
производства и потребления методом ВЭЖХ,
разработанная *Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО "РОСА"*,
наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.
Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов*
по разработке МВИ
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 2 листах

Зам.директора по научной работе *С.В. Медведевских*

Зав.лабораторией Г.И.Терентьев

Дата выдачи: 18.07.2007г.

Срок действия: –

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская 4
тел.(343) 350-26-18, факс. (343) 350-20-39. E-mail. gost.e-ecolog.ru

Приложение к свидетельству № 223.1.03.11.45 / 2007
об аттестации методики выполнения измерений
массовых долей полициклических ароматических углеводородов (*ПАУ*) в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом ВЭЖХ

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Наименование определяемого ПАУ, диапазон измерений, мкг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности[*] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %
Нафталин			
от 20 до 500 вкл.	16	25	50
св. 500 до 1000 вкл.	7	18	36
св. 1000 до 2000 вкл.	4	8	16
Аценафтен			
от 6 до 80 вкл.	14	20	40
св. 80 до 1000 вкл.	10	11	22
св. 1000 до 2000 вкл.	8	10	20
Флуорен			
от 6 до 80 вкл.	17	20	40
св. 80 до 1000 вкл.	10	13	26
св. 1000 до 2000 вкл.	7	9	18
Фенантрен			
от 6 до 80 вкл.	12	25	50
св. 80 до 1000 вкл.	9	11	22
св. 1000 до 2000 вкл.	8	10	20
Антрацен			
от 1 до 16 вкл.	18	25	50
св. 16 до 1000 вкл.	8	12	24
св. 1000 до 2000 вкл.	7	9	18
Флуорантен			
от 20 до 60 вкл.	20	23	46
св. 60 до 1000 вкл.	10	19	38
св. 1000 до 2000 вкл..	7	9	18
Пирен			
от 20 до 150 вкл.	16	23	46
св. 150 до 1000 вкл.	10	17	34
св. 1000 до 2000 вкл.	5	9	18
Бенз(а)антрацен			
от 6 до 80 вкл.	10	21	42
св. 80 до 1000 вкл.	9	13	26
св. 1000 до 2000 вкл..	7	10	20
Хризен			
от 3 до 80 вкл.	17	26	52
св. 80 до 300 вкл.	15	17	34
св. 300 до 1000 вкл.	11	14	28
св. 1000 до 2000 вкл.	9	11	22
Бензо(в)флуорантен			
от 6 до 80 вкл.	11	21	42
св. 80 до 1000 вкл.	7	13	26
св. 1000 до 2000 вкл.	7	11	22
Бензо(к)флуорантен			
от 1 до 80 вкл.	15	24	48
св. 80 до 1000 вкл.	11	12	24
св. 1000 до 2000 вкл.	5	9	18

Наименование определяемого ПАУ, диапазон измерений, мкг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности*) (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %
Бензо(а)пирен			
от 1 до 80 вкл.	16	25	50
св. 80 до 1000 вкл.	10	12	24
св. 1000 до 2000 вкл.	7	9	18
Дибенз(a,h)антрацен			
от 6 до 80 вкл.	18	24	48
св. 80 до 1000 вкл.	10	15	30
св. 1000 до 2000 вкл.	7	10	20
Бензо(g,h,i)перилен			
от 6 до 80 вкл.	12	22	44
св. 80 до 1000 вкл.	9	12	24
св. 1000 до 2000 вкл.	7	11	22

*) Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0.95

Наименование определяемого ПАУ, диапазон измерений, мкг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого *расхождения между двумя результатами* параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого *расхождения между двумя результатами* измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Нафталин		
от 20 до 500 вкл.	45	70
св. 500 до 1000 вкл.	20	50
св. 1000 до 2000 вкл.	11	22
Аценафтен		
от 6 до 80 вкл.	39	56
св. 80 до 1000 вкл.	28	31
св. 1000 до 2000 вкл.	22	28
Флуорен		
от 6 до 80 вкл.	48	56
св. 80 до 1000 вкл.	28	36
св. 1000 до 2000 вкл.	20	25
Фенантрен		
от 6 до 80 вкл.	34	70
св. 80 до 1000 вкл.	25	31
св. 1000 до 2000 вкл.	22	28
Антрацен		
от 1 до 16 вкл.	50	70
св. 16 до 1000 вкл.	22	34
св. 1000 до 2000 вкл.	20	25
Флуорантен		
от 20 до 60 вкл.	56	64
св. 60 до 1000 вкл.	28	53
св. 1000 до 2000 вкл..	20	25
Пирен		
от 20 до 150 вкл.	45	64
св. 150 до 1000 вкл.	28	48
св. 1000 до 2000 вкл.	14	25
Бенз(а)антрацен		
от 6 до 80 вкл.	28	59
св. 80 до 1000 вкл.	25	36
св. 1000 до 2000 вкл..	20	28

Наименование определяемого ПАУ, диапазон измерений, мкг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Хризен		
от 3 до 80 вкл.	48	73
св. 80 до 300 вкл.	42	48
св. 300 до 1000 вкл.	31	39
св. 1000 до 2000 вкл.	25	31
Бензо(в)флуорантен		
от 6 до 80 вкл.	31	59
св. 80 до 1000 вкл.	20	36
св. 1000 до 2000 вкл.	20	31
Бензо(к)флуорантен		
от 1 до 80 вкл.	42	67
св. 80 до 1000 вкл.	31	34
св. 1000 до 2000 вкл.	14	25
Бензо(а)пирен		
от 1 до 80 вкл.	45	70
св. 80 до 1000 вкл.	28	34
св. 1000 до 2000 вкл.	20	25
Дибенз(a,h)антрацен		
от 6 до 80 вкл.	50	67
св. 80 до 1000 вкл.	28	42
св. 1000 до 2000 вкл.	20	28
Бензо(g,h,i)перилен		
от 6 до 80 вкл.	34	62
св. 80 до 1000 вкл.	25	34
св. 1000 до 2000 вкл.	20	31

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» Кочергина О.В. Кочергина

gost.e-ecolog.ru