Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации химических веществ люминесцентными методами в объектах окружающей среды

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1255—4.1.1274—03

Издание официальное

Минздрав России
МОСКВА • 2003

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации химических веществ люминесцентными методами в объектах окружающей среды

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1255—4.1.1274—03

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** массовой концентрации химических веществ люминесцентными методами в объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003.—272 с.

ISBN 5—7508—0448—8

1. Разработаны: Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (Т. В. Юдина), НПФ «Люмэкс», Санкт-Петербург (Е. А. Волосникова, Д. Б. Гладилович, И. Б. Любченко, Н. А. Майорова, Н. А. Тишкова, Н. А. Лебедева), Федеральным центром госсанэпиднадзора Минздрава России (И. В. Брагина, Е. С. Шальникова, Н. С. Ластенко).

2. Утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г. Г. Онищенко 1 апреля 2003 г.

3. Введены взамен МУК 4.1.057—4.1.081—96.

ББК 51.21

Редакторы Барабанова Т. Л., Акопова Н. Е., Максакова Е. И.
Технический редактор Ломанова Е. В.
Подписано в печать 30.10.03

Формат 60x88/16 Печ. л. 17,0

Тираж 1000 экз. Заказ 6288

Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати Издательским отделом
Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11
Отделение реализации, тел. 198-61-01

Отпечатано в филиале Государственного ордена Октябрьской Революции, ордена Трудового Красного Знамени Московского предприятия «Первая Образцовая типография» Министерства Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций
113114, Москва, Шлюзовая наб., 10, тел.: 235-20-30

© Минздрав России, 2003
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003

Содержание

Общие положения 5

Измерение массовой концентрации алюминия флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1255—03 7

Измерение массовой концентрации цинка флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1256—03 17

Измерение массовой концентрации бора флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1257—03 27

Измерение массовой концентрации меди флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1258—03 35

Измерение массовой концентрации железа общего флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1259—03 45

Измерение массовой концентрации нитрита флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1260—03 56

Измерение массовой концентрации фторида флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1261—03 68

Измерение массовой концентрации нефтепродуктов флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1262—03 79

Измерение массовой концентрации фенолов общих и летучих флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1263—03 95

Измерение массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1264—03 108

Измерение массовой концентрации формальдегида флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования: МУК 4.1.1265—03 122

Измерение массовой концентрации кадмия флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест: МУК 4.1.1266—03 131

Измерение массовой концентрации меди флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест: МУК 4.1.1267—03 145

Измерение массовой концентрации цинка флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест: МУК 4.1.1268—03 157

Измерение массовой концентрации сероводорода флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест: МУК 4.1.1269—03 170

Измерение массовой концентрации фтористого водорода флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1270—03 187

Измерение массовой концентрации фенола флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест: МУК 4.1.1271—03 199

Измерение массовой концентрации формальдегида флуориметрическим методом в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест: МУК 4.1.1272—03 210

Измерение массовой концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе и в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием: МУК 4.1.1273—03 220

Измерение массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, донных отложений и твердых отходов методом ВЭЖХ с использованием флуориметрического детектора: МУК 4.1.1274—03 244

Приложение А. Подготовка химической посуды для выполнения измерений 268

Приложение Б. Контроль точности измерений 269

Общие положения

Настоящие методические указания устанавливают методы определения массовой концентрации неорганических и органических загрязнений в водной и воздушных средах – поверхностных и подземных источниках водопользования, питьевой воде, воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методами люминесцентного анализа, а также определения бенз(а)пирена в воздушных средах и почвах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием.

Методические указания предназначены для использования в лабораториях центров госсанэпиднадзора, санитарных лабораториях промышленных предприятий.

Настоящий документ вводится в действие наряду с существующими методиками с целью повышения производительности и снижения стоимости анализа при сохранении высокой чувствительности определения.

Средствами измерений являются флуориметры, спектрофлуориметры или люминесцентные анализаторы жидкости (например, анализатор жидкости «Флюорат-02» ТУ 4321-001-020506233-94, выпускаемый НПФ «Люмэкс»), имеющие следующие технические характеристики:

- диапазон возбуждающего излучения, нм 200—650;
- диапазон регистрации флуоресценции, нм 250—650;
- предел обнаружения фенола в растворе, мкг/дм^3 не более 5.

Порядок проведения измерений при использовании анализатора жидкости «Флюорат-02» подробно описан в соответствующем разделе. При использовании иных средств измерений необходимо использовать руководство (инструкцию) по его эксплуатации.

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалистов, имеющих высшее или среднее специальное образование или опыт работы в аналитической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод в процессе тренировки и показавших положительные результаты при выполнении процедур контроля точности измерений.

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с элек-

троустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на средство измерений.

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.686—96 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

Организация обучения работающих должна соответствовать требованиям техники безопасности по ГОСТ 12.0.004.

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха 20 ± 5 °С;
- атмосферное давление 84,0—106,7 кПа (630—800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С.

Требования к качеству электроэнергии по ГОСТ 13109.

Применительно к анализаторам жидкости «Флюорат-02» методики прошли метрологическую аттестацию в ФГУ «Уральский НИИ метрологии» в части анализа водных сред и ФГУ «ВНИИМ им. Менделеева» в части анализа воздушных сред.

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации, Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
1 апреля 2003 г.
Дата введения: 1 сентября 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, донных отложений и твердых отходов методом ВЭЖХ с использованием флуориметрического детектора

Методические указания
МУК 4.1.1274—03

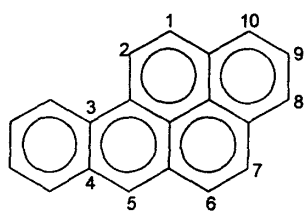
1. Введение

1.1. Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа проб почв, грунтов, твердых промышленных отходов для определения в них бенз(а)пирена методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (далее – *ВЭЖХ*) с флуориметрическим детектированием.

Диапазон измеряемых содержаний бенз(а)пирена при массе анализируемой навески пробы 1 г составляет 0,005—2,0 мг/кг.

1.2. Физико-химические и токсикологические свойства бенз(а)пирена



Бенз(а)пирен (3,4-бензпирен) относится к классу полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ), молярная масса 252,32 г/моль. Структурная формула молекулы представлена ниже. Вещество явля-

ется продуктом неполного сгорания (пиролиза) органических соединений, присутствует в продуктах переработки угля, нефти (тяжелые фракции), а также образуется в больших количествах при производстве алюминия. Бенз(а)пирен вместе с другими ПАУ оседает в частицах сажи и смолы на поверхности почвы. Бенз(а)пирен обладает канцерогенной активностью.

Бенз(а)пирен относится к веществам класса опасности 1. Предельно допустимая концентрация бенз(а)пирена в почве составляет 0,02 мг/кг с учетом фона (Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. МУ 2.1.7.730—99).

2. Характеристика погрешности измерений

Характеристика погрешности измерений (граница допускаемой относительной погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$) приведена в табл.1.

Таблица 1

Характеристика погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерения, мг/кг	Характеристика погрешности измерений, ±δ, %
от 0,005 до 0,040 включительно	35
свыше 0,040 до 2,0 включительно	25

3. Метод измерений

Метод измерения основан на экстракции бенз(а)пирена из проб почв и других анализируемых по методике объектов хлористым метиленом, концентрировании экстракта, очистке его методом колоночной хроматографии, хроматографическом разделении, регистрации сигнала компонентов с использованием флуоресцентного детектора, идентификации пика бенз(а)пирена на хроматограмме по времени удерживания и расчете массовой доли бенз(а)пирена в пробе с использованием градуировочной зависимости.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений и стандартные образцы

Анализатор жидкости «Флюорат-02» или иной флуориметрический детектор, обеспечивающий интервал длин волн возбуждения 270—360 нм и регистрации 390—450 нм	ТУ 4321-001-20506233—94
Жидкостный хроматограф или хроматографическая приставка	

Хроматографическая колонка должна быть заполнена обращенно-фазным сорбентом и в условиях выполнения анализа должна иметь эффективность не менее 5 000 теоретических тарелок по пику бенз(а)пирена. Минимально определяемая концентрация бенз(а)пирена в растворе (соотношение сигнал/шум, равное трем), должна быть не более 0,002 мкг/см^3. Колонку снабжают предколонкой, заполненной обращенно-фазным сорбентом.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления 1,0 мг, любого типа	ГОСТ 24104
Колбы мерные 2-го класса точности, вместимостью 25, 50, 100 см^3	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3	ГОСТ 29227
Цилиндры мерные, вместимостью 50, 100 и 1 000 см^3	ГОСТ 1770
Линейка металлическая с ценой деления 1 мм или интегратор, или	ГОСТ 427
система сбора и обработки данных «Мультихром» на основе персонального компьютера, или другие программные средства, внесенные в Госреестр	Госреестр СИ РФ № 13473—98
Государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора бенз(а)пирена в ацетонитриле (массовая концентрация 100 мкг/см^3, с погрешностью аттестованного значения не более ± 2 %)	ГСО 7515—98

Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки. Допускается использование других средств измерений и стандартных образцов, имеющих аналогичные или лучшие характеристики.

4.2. Вспомогательные устройства и материалы

Испаритель роторный пленочный любого типа или иное устройство для удаления растворителя (например, набор для удаления растворителя НПФ «Люмэкс»)	
Муфельная печь или электропечь сопротивления, обеспечивающая поддержание температурного режима от 150 до 600 °С с погрешностью не более ± 25 °С	
Устройство для встряхивания проб, например, типа ПЭ-6300, 6410, 6500 («Экрос», Санкт-Петербург) или аналогичное	
Холодильник бытовой любого типа	
Сито с размером ячейки 1 мм	
Баня водяная	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336
Бюкс (стаканчик для взвешивания)	ГОСТ 25336
Воронки химические	ГОСТ 25336
Установка для перегонки растворителей, состоящая из круглодонной колбы, вместимостью 1 000 $см^3$, дефлегматора, насадки типа П-10 (Вюрца), холодильника типа ХПТ (Либиха), алонжа типа АИ; все части установки соединяются между собой взаимозаменяемыми нормальными шлифами	
Колбы круглодонные или грушевидные для перегонки, вместимостью 50, 100 $см^3$ НШ 29	ГОСТ 25336—82

Колбы плоскодонные, вместимостью 100 и 250 $см^3$ с пришлифованной пробкой (П—1—100(250)—29/32)	ГОСТ 25336
Стаканы химические, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336
Фарфоровая ступка с пестиком	ГОСТ 19908
Колонка хроматографическая стеклянная с пришлифованной пробкой (внутренний диаметр не менее 14 мм, длина 20 см)	
Эксикатор, заполненный осушителем (типа безводного хлористого кальция)	ГОСТ 25336
Вата хлопковая	ГОСТ 5556
Фильтры бумажные «красная лента»	ТУ 6-09-1678—86

4.3. Реактивы

Ацетонитрил для жидкостной хроматографии, ос. ч. (например, предприятия «Криохром», сорт 1—3)	ТУ 6-09-5449—89
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Гексан, ч. д. а.	ТУ 6-09-3375—78
Кислота серная, ч.	ГОСТ 4204
Натрий серно-кислый безводный, х. ч.	ГОСТ 4166
Оксид алюминия для хроматографии любой основности, фракция 50—150 мкм (например «Fluka» (Швейцария), номера по каталогу 06290, 06300, 06310, 06320)	ТУ 6-09-3916—75
Хлористый метилен, ч. д. а., перегнанный	ГОСТ 9968

Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в т. ч. импортных.

4.4. Приготовление растворов

4.4.1. Растворы бенз(а)пирена заданной концентрации

Растворы бенз(а)пирена должны храниться в темноте при температуре не выше 6 °С, в герметичной посуде, исключающей возможность испарения растворителя и контакт раствора с материалами иными, чем стекло и фторопласт. Растворы каждой концентрации готовят по потребности.

4.4.1.1. Раствор бенз(а)пирена, массовая концентрация 1 мкг/см³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 0,5 см³ ГСО состава раствора бенз(а)пирена в ацетонитриле номинальной концентрации 100 мкг/см³ (или другой, указанной в паспорте), разбавляют до метки ацетонитрилом и перемешивают. Срок хранения в указанных выше условиях – 1 год.

4.4.1.2. Раствор бенз(а)пирена, массовая концентрация 0,1 мкг/см³

В мерную колбу вместимостью 25 см³ помещают 2,5 см³ раствора бенз(а)пирена массовой концентрации 1 мкг/см³ по п. 4.4.1.1, разбавляют до метки ацетонитрилом и перемешивают. Срок хранения в указанных выше условиях – 6 месяцев.

4.4.1.3. Раствор бенз(а)пирена, массовая концентрация 0,05 мкг/см³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 2,5 см³ раствора бенз(а)пирена массовой концентрации 1 мкг/см³ по п. 4.4.1.1, разбавляют до метки ацетонитрилом и перемешивают. Срок хранения в указанных выше условиях – 6 месяцев.

4.4.1.4. Раствор бенз(а)пирена, массовая концентрация 0,01 мкг/см³

В мерную колбу вместимостью 25 см³ помещают 5 см³ раствора бенз(а)пирена с концентрацией 0,05 мкг/см³ по п. 4.4.1.3, разбавляют до метки ацетонитрилом и перемешивают. Срок хранения в указанных выше условиях – 3 месяца.

4.4.1.5. Раствор бенз(а)пирена, массовая концентрация 0,005 мкг/см³

В мерную колбу вместимостью 25 см³ помещают 2,5 см³ раствора бенз(а)пирена массовой концентрации 0,05 мкг/см³ по п. 4.4.1.3, разбавляют до метки ацетонитрилом и перемешивают. Срок хранения в указанных выше условиях – 2 недели.

4.4.2. Приготовление раствора бенз(а)пирена в гексане

4.4.2.1. Раствор бенз(а)пирена в гексане для пробного элюирования

Отбирают 1 см³ раствора бенз(а)пирена в ацетонитриле массовой концентрации 0,05 мкг/см³ по п. 4.4.1.3, удаляют растворитель упариванием при температуре 40—45 °С в вакууме водоструйного насоса, растворяют сухой остаток в 1 см³ гексана. Концентрация бенз(а)пирена в полученном растворе составляет 0,05 мкг/см³. Используют свежеприготовленный раствор.

4.4.2.2. Раствор бенз(а)пирена в гексане для внесения добавки

Отбирают определенный объем ($V_{ац}$, см^3) раствора бенз(а)пирена в ацетонитриле по п. 4.4.1.2—4.4.1.5, который рассчитывают по формуле:

$$V_{ац} = \frac{V_{гек} \cdot C_{гек}}{C_{ац}}, \text{ где} \qquad (1)$$

$C_{ац}$ – концентрация раствора бенз(а)пирена в ацетонитриле по п. 4.4.1.2—4.4.1.5, использованного для приготовления раствора в гексане, мкг/см^3;

$C_{гек}$ – концентрация бенз(а)пирена в полученном растворе для добавки, мкг/см^3;

$V_{гек}$ – объем гексана, взятого для приготовления раствора, см^3.

Затем удаляют растворитель упариванием при температуре 40—45 °С в вакууме водоструйного насоса и сухой остаток растворяют в гексане. Раствор используют свежеприготовленным.

4.4.3. Элюент (подвижная фаза): смесь ацетонитрил – вода в объемном соотношении 8 : 2

В тщательно вымытый по п. 6.2 цилиндр вместимостью 1 000 см^3 помещают 200 см^3 дистиллированной воды. Доводят объем смеси до 1 000 см^3 ацетонитрилом, раствор переливают в заранее подготовленную стеклянную плотно закрывающуюся емкость для постоянного хранения и тщательно в ней перемешивают*. Недопустимо использование резиновых, корковых и полимерных пробок (за исключением тефлона).

Перед употреблением элюент выдерживают для дегазации не менее 4 ч. Для быстрой дегазации готовой смеси проводят вакуумирование емкости с элюентом, подключая ее к водоструйному насосу, либо поместив на ультразвуковую баню. Срок хранения в условиях, исключающих испарение растворителя, не ограничен.

4.4.4. Приготовление элюента для колоночной хроматографии: смесь гексан – хлористый метилен в объемном соотношении 90 : 10

К 90 см^3 гексана приливают 10 см^3 перегнанного хлористого метилена, смесь осторожно перемешивают. Элюент рекомендуется гото-

* Для хранения целесообразно использовать предварительно высушенные емкости из-под ацетонитрила или гексана производства фирмы «Криохром».

вить в стеклянной посуде непосредственно перед использованием во избежание испарения хлористого метилена и изменения состава смеси.

Смеси гексан – хлористый метилен с другим соотношением компонентов готовятся аналогично.

5. Требования безопасности

В дополнение к требованиям безопасности, сформулированным в разделе «Общие положения», необходимо соблюдать следующие требования при работе с растворами бенз(а)пирена.

Растворы бенз(а)пирена должны храниться в холодильнике в герметично закупоренных емкостях. Поскольку бенз(а)пирен обладает выраженной канцерогенной активностью, то необходимо избегать контакта кожных покровов с его растворами и, по окончании работы, а также при попадании раствора на кожу или на стол, необходимо смыть загрязнение проточной водой с моющим средством, а затем обработать участок кожи и загрязненные поверхности этиловым спиртом.

6. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: отбор проб, приготовление растворов, подготовка стеклянной посуды и хроматографической колонки, выбор условий регистрации хроматограммы, проверка и градуировка хроматографической системы.

6.1. Отбор и подготовка пробы

Пробы почв, грунтов, твердых отходов и донных отложений массой приблизительно 100 г отбирают в стеклянную посуду и доставляют в лабораторию. Влажные образцы высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Затем образец измельчают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм.

6.2. Подготовка стеклянной посуды

Посуду для приготовления и хранения подвижной фазы моют только серной кислотой (без применения других моющих средств) и ополаскивают дистиллированной водой и ацетонитрилом.

Остальную стеклянную посуду моют горячей водой с моющим средством, тщательно ополаскивают дистиллированной водой и сушат при температуре 120 °С. Охладив, ополаскивают ацетоном и хранят в укупоренном виде.

6.3. Анализ холостой пробы

Анализ холостой пробы проводят до начала анализа рабочих проб!

В сухую плоскодонную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 15—20 см^3 хлористого метилена и продолжают выполнять все операции по п. 7.1—7.4. Содержание бенз(а)пирена в холостой пробе должно быть ниже 2 нг/см^3.

В противном случае находят и устраняют причины загрязнения холостой пробы (посуда или реактивы). Наиболее распространенной причиной загрязнения холостой пробы является недостаточная чистота используемого гексана, поэтому при неудовлетворительном результате контроля холостой пробы, в первую очередь, контролируют используемый растворитель по п. 6.4*.

6.4. Контроль чистоты растворителей

Данный пункт опускают при удовлетворительных результатах контроля холостой пробы.

При подозрении на недостаточную чистоту растворителей (гексана, хлористого метилена) осуществляется контроль их пригодности для выполнения определения бенз(а)пирена. С этой целью в колбу для перегонки вместимостью 100 см^3 отбирают растворитель в объеме, равном суммарному объему данного растворителя, используемого при обработке пробы, и упаривают досуха. Затем в колбу вносят 1 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывая стенки колбы, и выдерживают не менее 15 мин. Полученный раствор дозируют в хроматограф. Растворитель считается пригодным, если содержание бенз(а)пирена ниже 2 нг/см^3.

В противном случае растворитель необходимо заменить или подвергнуть тщательной перегонке с активированным углем (из расчета 10 г на 1 дм^3 растворителя), собирая среднюю фракцию с температурой кипения 68—69 °С (гексан) или 39—40 °С (хлористый метилен)**.

---

* Гексан производства предприятия «Криохром», как правило, не содержит бенз(а)пирен, и загрязнение холостой пробы в случае его применения скорее всего обусловлено другими используемыми реактивами.

** В сосуд с растворителем добавляют активированный уголь, смесь тщательно перемешивают и оставляют на 8—12 ч. Растворитель переносят в колбу для перегонки, засыпают свежую порцию активированного угля и перегоняют, собирая среднюю фракцию.

6.5. Описание хроматографической системы

Подготовку хроматографической системы к работе проводят в соответствии с руководством по эксплуатации.

6.5.1. Конфигурация хроматографической системы

Используется система для ВЭЖХ следующей конфигурации:

- колонка для ВЭЖХ, обеспечивающая в условиях выполнения анализа эффективность не менее 6 000 теоретических тарелок по пику бенз(а)пирена, внутренним диаметром 2 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом;
- предколонка внутренним диаметром 2 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом;
- подвижная фаза – смесь ацетонитрил/вода 8 : 2;
- петлевой кран-дозатор (инжектор) с объемом петли 10 мм^3;
- объемная скорость подачи подвижной фазы – 200 мм^3/мин (при внутреннем диаметре колонки 2 мм).

Приведенная конфигурация и параметры могут быть изменены в зависимости от используемого оборудования.

6.5.2. Параметры работы системы с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02» в качестве флуориметрического детектора

6.5.2.1. Модификация «Флюорат-02-1(3)»

При выполнении всех измерений в канале возбуждения используют светофильтр «292», а в канале регистрации – светофильтр «ХЗ». Рекомендуемые параметры и режимы работы анализатора модификации «Флюорат-02» (см. также «Руководство по эксплуатации анализатора жидкости «Флюорат-02»):

- число усредняемых измерений $N = 50$—100 (при регистрации на компьютер выставляют $N = 1$—3);
- чувствительность F1 = 00 или F1 = 01.

Для записи хроматограммы на самописец или принтер необходимо выбрать режим F6, в котором следует задать размах шкалы I, вычитание фона Ф (при регистрации на компьютер не имеют значения), а также в режиме F7 задать время записи хроматограммы, используя следующую комбинацию клавиш: «F» – «7» – «#» – «200» – «#» – «5000» – «#» (соответствует 25 мин).

6.5.2.2. Модификация «Флюорат-02-2М»

При выполнении всех измерений в канале возбуждения используют светофильтр «292», а в канале регистрации – светофильтр «Х3». Рекомендуемые параметры и режимы работы анализатора модификации «Флюорат-02-2М» (см. также «Руководство по эксплуатации анализатора») приведены в табл. 2.

Рекомендуемые условия регистрации ориентированы на запись хроматограммы при помощи самописца или на принтер. Для первичной оценки значений «Шкала» и «Фон» проводят пробную регистрацию хроматограммы раствора бенз(а)пирена массовой концентрации 0,05 мкг/см^3 по п. 4.4.1.3 (задают значения «Шкала» – «1» и «Фон» – «0»), выбирают необходимые значения, затем приступают к проверке работоспособности хроматографической системы (см. «Руководство по эксплуатации хроматографического комплекса»).

При использовании системы сбора и обработки данных на основе персонального компьютера необходимые настройки производят в соответствии с руководством пользователя программного обеспечения (например, ПО «Мультихром»).

Таблица 2

Режим	Хроматография	
Регистрация	Время	Выбирается по результатам регистрации пробной хроматограммы (обычно не более 30 : 00)
	Сглаживание	15
	Шкала	Выбирается по результатам регистрации пробной хроматограммы (при регистрации на ПК не используется)
	Фон	Выбирается по результатам регистрации пробной хроматограммы (при регистрации на ПК не используется)
	Печать среднего из	Устанавливается автоматически (величина согласована с параметром «Время», но может быть изменена)
	Диапазон ЦАП	Выбирается исходя из параметров используемого самописца (при регистрации на ПК не используется)
Параметры	Чувствительность	Средняя
	Коррекция опорн.	Нет
	Коррекция проп.	Есть

6.5.2.3. Модификация «Флюорат-02-Панорама»

При использовании анализатора модификации «Флюорат-02-Панорама» выставить соответствующие рабочие длины волн монохроматоров возбуждения – 292 нм и регистрации – 405 нм.

Остальные рекомендуемые параметры и режимы работы анализатора модификации «Флюорат-02-Панорама» приведены в «Руководстве по эксплуатации» и в «Описании программного обеспечения». *Описание проведения хроматографических измерений содержится* в «Рекомендациях по проведению хроматографических измерений с использованием анализатора «Флюорат-02-Панорама».

6.6. Краткий алгоритм проведения хроматографических измерений

При подготовке и проведении измерений необходимо:

- проверить правильность сборки хроматографической системы в соответствии с «Руководством по эксплуатации хроматографического комплекса»;
- подготовить насос к работе в соответствии с его «Руководством по эксплуатации»;
- установить скорость подачи (расход) подвижной фазы 200 мм^3/мин;
- запустить насос и дождаться прекращения роста давления в хроматографической системе;
- настроить регистрирующее устройство на прием хроматографических данных;
- включить детектор («Флюорат-02») и дождаться стабилизации базовой линии;
- промыть шприц и петлю крана-дозатора ацетонитрилом;
- заполнить петлю крана-дозатора анализируемым раствором (избегая попадания в нее пузырьков воздуха), вводя приблизительно 50—70 мм^3, при этом кран-дозатор должен находиться в положении «ПЕТЛЯ» (перед вводом в кран-дозатор при наличии капли на конце иглы шприца ее следует удалить фильтровальной бумагой);
- ввести пробу, для чего, не вынимая шприц, переключить кран-дозатор в положение «КОЛОНКА». Одновременно запустить детектор и регистратор;

• перед следующим вводом пробы переключить кран-дозатор в положение «ПЕТЛЯ» и вынуть шприц, после чего промыть шприц и петлю крана-дозатора ацетонитрилом;

• перед очередным запуском хроматограммы детектор должен быть остановлен.

6.7. Подготовка оксида алюминия II степени активности по Брокману

Оксид алюминия прокаливают в фарфоровой или кварцевой чашке в муфельной печи при 500—600 °С в течение 4 ч. Охлаждают в печи до температуры 150—200 °С, после чего помещают в эксикатор с осушителем и охлаждают до комнатной температуры. Оксид *быстро* переносят в предварительно взвешенный стеклянный сосуд с пришлифованной пробкой, взвешивают, после чего добавляют дистиллированную воду в количестве 3 % от массы оксида, тщательно перемешивают интенсивным встряхиванием и выдерживают перед употреблением в течение суток.

Срок хранения в эксикаторе, заполненном осушителем (безводным хлористым кальцием), в посуде с пришлифованной пробкой – 1 месяц.

6.8. Подготовка хроматографической колонки

Непосредственно перед выполнением анализа необходимо подготовить хроматографическую колонку.

В носик колонки помещают небольшое количество ваты, предварительно промытой хлористым метиленом. В чистом стаканчике взвешивают 6 г оксида алюминия, приливают к нему 10—15 $см^3$ осушенного сульфатом натрия гексана, перемешивают до получения однородной суспензии и в несколько приемов переносят в колонку. При заполнении колонки используется воронка, чтобы оксид алюминия не попал на шлиф. По этой же причине уровень гексана всегда должен быть ниже шлифа.

Когда оксид алюминия осядет, в колонку добавляют 1 г безводного сульфата натрия. Стенки колонки обмывают гексаном и устанавливают скорость прохождения гексана около 1 $см^3$/мин (~1 капля/с) при высоте столба растворителя 10—12 см. Для этого несколько раз постукивают по колонке, выжидают примерно минуту и определяют скорость элюирования. Если скорость выше, процедуру повторяют. Приготовленную колонку используют однократно.

В процессе работы с колонкой нельзя допускать высыхания сорбента, для этого необходимо поддерживать над осушителем слой растворителя.

6.9. Контроль условий элюирования бенз(а)пирена

При использовании каждой новой партии адсорбента перед работой необходимо проводить контрольные исследования условий элюирования стандартного раствора бенз(а)пирена с колонки.

Для этого заполняют стеклянную колонку оксидом алюминия (п. 6.7), наносят на нее 1 $см^3$ раствора бенз(а)пирена в гексане (п. 4.4.2) и элюируют бенз(а)пирен, как описано в п. 7.2, последовательно сначала 40 $см^3$ смеси гексан–хлористый метилен 95 : 5 (5 %), далее 40 $см^3$ смеси 90 : 10 (10 %) и затем 40 $см^3$ смеси 80 : 20 (20 %) (п. 4.4.4). Элюаты упаривают досуха (п. 7.3), остатки растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, тщательно ополаскивая стенки колбы, выдерживают 15 мин и дозируют в хроматограф. По полученным хроматограммам рассчитывают значения массовой концентрации бенз(а)пирена для каждой фракции по формуле (1), например:

$$X_{5\%} = \frac{C_{гр} \cdot S_{5\%}}{S_{гр}}, \text{ где} \qquad (2)$$

$X_{5\%}$ – найденное значение массовой концентрации бенз(а)пирена при элюировании смесью, содержащей 5 % хлористого метилена (5 %-ный элюат), мкг/$см^3$;

$C_{гр}$ – концентрация бенз(а)пирена в градуировочном растворе, мкг/$см^3$ (0,05);

$S_{гр}$ – площадь (высота) пика бенз(а)пирена в градуировочном растворе;

$S_{5\%}$ – площадь (высота) пика бенз(а)пирена в 5 %-ном элюате.

При использовании программного обеспечения «МультиХром для Windows» концентрация бенз(а)пирена вычисляется автоматически по заложенной в метод градуировочной зависимости и выводится в отчет.

Затем вычисляют степень извлечения бенз(а)пирена после прохождения через колонку для каждой из фракций, например:

$$\eta = \frac{X_{5\%}}{C_{гр}}, \text{ где} \qquad (3)$$

η – степень извлечения бенз(а)пирена;

$X_{5\%}$ – найденное значение массовой концентрации бенз(а)пирена в 5 %-ом элюате, мкг/см^3.

Фракцию, для которой степень извлечения составляет от 0,85 до 1,1, считают оптимальной и приступают к анализу проб, используя для элюирования бенз(а)пирена из колонки смесь гексан–хлористый метилен *найденного состава.*

Если бенз(а)пирен вымывается в две фракции и суммарное извлечение составляет от 0,85 до 1,1, то для элюирования бенз(а)пирена выбирают смесь с более высоким содержанием хлористого метилена.

На стадии освоения методики процедуру контроля проводят не менее трех раз, каждый раз заново готовя колонку. Вычисляют степень извлечения бенз(а)пирена при каждой повторности. Результаты освоения элюирования бенз(а)пирена признаются удовлетворительными, если все или последние три результата удовлетворяют условию $0,85 \leq \eta \leq 1,1$.

При удовлетворительных результатах контроля можно приступать к анализу проб. В противном случае процедуру повторяют.

Примечание. При расчете содержания бенз(а)пирена в пробах почв при соблюдении условия $0,85 \leq \eta \leq 1,1$ поправку на степень извлечения бенз(а)пирена допускается не вносить (см. расчетные формулы (9) и (10), п. 8).

6.10. Градуировка хроматографической системы

Градуировку хроматографической системы проводят не реже одного раза в 3 месяца. Внеочередная градуировка системы производится при неудовлетворительных результатах ее контроля по п. 6.11 и/или 6.12. Необходимость новой градуировки чаще всего возникает в следующих случаях:

- при смене колонки и/или предколонки;
- при замене стандартного образца и/или реактивов;
- после проведения ремонта или длительного простоя хроматографической системы;
- когда есть основания полагать, что изменилась эффективность хроматографической системы или чувствительность детектора.

Градуировка системы проводится путем регистрации хроматограммы раствора бенз(а)пирена с концентрацией 0,05 мкг/см^3, приготовленного по п. 4.4.1.3. Регистрируют не менее двух хромато-

грамм, измеряют высоту пика бенз(а)пирена и находят среднее арифметическое. Различие между измеренными величинами времен удерживания должно быть не более 5 % от их среднего значения, а значения площади (высоты) пика не должно превышать 7 %, т. е. должны выполняться условия:

$$|t_1 - t_2| \leq 0{,}05 \cdot \bar{t}\text{, где} \qquad (4)$$

t_1 и t_2 – время удерживания пика бенз(а)пирена на первой и второй хроматограммах соответственно, мин;

$\bar{t}$ – среднее арифметическое значений t_1 и t_2, мин.

$$|S_1 - S_2| \leq 0{,}07 \cdot \bar{S}\text{, где} \qquad (5)$$

S_1 и S_2 – площадь (высота) пика бенз(а)пирена на первой и второй хроматограммах соответственно;

$\bar{S}$ – среднее арифметическое значений S_1 и S_2.

Если хотя бы одно из указанных условий не выполняется, заново хроматографируют растворы. При выявлении постоянно проявляющейся нестабильности высот пиков и/или времени удерживания заново тестируют хроматографическую систему.

Полученное среднее значение площади (высоты) пика используют для расчета содержания бенз(а)пирена в рабочих пробах.

После построения градуировочной зависимости ее обязательно проверяют по п. 6.11.

Методика регистрации и обработки хроматограмм при помощи программного обеспечения «МультиХром для Windows» производится в соответствии с руководством пользователя к программе.

6.11. Контроль построения градуировочной зависимости

Контроль построения градуировочной зависимости проводят после градуировки хроматографической системы по п. 6.10.

Образцами для контроля являются растворы бенз(а)пирена, приготовленные по п. п. 4.4.1.2—4.4.1.5. Число образцов для контроля должно быть не менее трех, при этом обязательно используют раствор с наименьшей (0,005 мкг/см^3) концентрацией, а остальные – в соответствии с диапазоном ожидаемых концентраций бенз(а)пирена в анализируемых пробах. Регистрируют не менее двух хроматограмм раствора и проверяют сходимость времен удерживания и площадей (высот) пиков по формулам (3) и (5) соответственно.

Примечание. При использовании программного обеспечения «МультиХром для Windows» концентрация бенз(а)пирена в образце для контроля вычисляется автоматически по заложенной в метод градуировочной зависимости и выводится в отчет.

При помощи формулы (4) находят концентрацию бенз(а)пирена в образце для контроля:

$$X_K = \frac{C_{гр} \cdot S_K}{S_{гр}}, \text{ где} \qquad (6)$$

X_K – найденная массовая концентрация бенз(а)пирена в растворе, используемом для контроля, мкг/см^3;

$C_{гр}$ – концентрация градуировочного раствора, мкг/см^3 (0,05);

$S_{гр}$ – площадь (высота) пика градуировочного раствора;

S_K – площадь (высота) пика бенз(а)пирена в растворе, используемом для контроля.

Градуировочная зависимость признается удовлетворительной, если выполняется условие:

$$| X_к - C | \le 0{,}01 \cdot G \cdot C, \text{ где} \qquad (7)$$

C – действительное значение массовой концентрации бенз(а)пирена в растворе, используемом для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

G – норматив контроля построения градуировочной характеристики, %.

В диапазоне концентраций от 0,002 до 0,005 мкг/см^3 (включительно) G = 25 %, в диапазоне свыше 0,005 до 0,1 мкг/см^3 G = 15 %.

Если условие (7) не выполняется, то процедуру контроля повторяют и при повторении неудовлетворительного результата контроля градуировку системы проводят заново. Перед тем, как принять решение о переградуировке, следует убедиться, что результат контроля не был случайным (неудачный ввод и т. д.) и может быть воспроизведен.

По результатам контроля градуировочной характеристики также уточняют время удерживания, параметры «размах шкалы» и «вычитание фона» (при регистрации хроматограмм на принтер или самописец), и оценивают общую работоспособность хроматографического комплекса.

6.12. Контроль стабильности градуировочной зависимости

Контроль стабильности градуировочной зависимости проводят ежедневно перед началом работы.

В качестве образцов для контроля можно использовать один из растворов по п. п. 4.4.1.2—4.4.1.5 (концентрацию раствора для проведения контроля выбирают исходя из предполагаемого содержания бенз(а)пирена в анализируемых пробах, рекомендуется 0,01 мкг/см^3). Регистрируют не менее двух хроматограмм раствора и проверяют сходимость времен удерживания и площадей (высот) пиков по формулам (3) и (5) соответственно.

Вычисляют концентрацию бенз(а)пирена в образце для контроля по формуле (4). Градуировочная зависимость признается стабильной, если выполняется условие (7).

Если условие (7) не выполняется, то процедуру контроля повторяют и при повторении неудовлетворительного результата контроля градуировку системы проводят заново. Перед тем, как принять решение о переградуировке, следует убедиться, что результат контроля не был случайным (неудачный ввод и т. д.) и может быть воспроизведен.

7. Выполнение измерений

7.1. Экстракция бенз(а)пирена из пробы

Пробу почвы массой 1 г, взвешенную с точностью до 0,01 г, помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, заливают 15—20 см^3 хлористого метилена и неплотно закрывают стеклянной пробкой. Колбу помещают на перемешивающее устройство и перемешивают в течение 30 мин. Полученный экстракт декантируют через бумажный фильтр «красная лента» в колбу для отгонки растворителя. К анализируемому образцу приливают еще 15 см^3 хлористого метилена и экстракцию повторяют в течение 10 мин. Осадок на фильтре промывают 5—7 см^3 хлористого метилена.

Объединенные экстракты упаривают до объема 1—2 см^3, к остатку приливают 3—5 см^3 гексана и вновь упаривают до объема менее 0,5 см^3 (*но не досуха!*).

7.2. Элюирование бенз(а)пирена

К полученному по п. 7.2 сконцентрированному экстракту добавляют гексан до объема 1,5—2 см^3; полученный раствор (*выпа-*

дающий иногда осадок переносится на колонку полностью!) переносят на колонку и промывают 20 см^3 гексана, отбрасывая выходящий из колонки элюат*. Затем элюируют полициклические ароматические углеводороды, в т. ч. и бенз(а)пирен, 50 см^3 смеси хлористого метилена и гексана с соотношением компонентов, найденным по п. 6.9. Смесь готовится по п. 4.4.4. Весь элюат собирают в колбу для упаривания.

7.3. Подготовка элюата к хроматографическому анализу

Полученные по п. 7.2 элюаты упаривают досуха в вакууме водоструйного насоса при 40—50 °С. Сухие остатки растворяют в 5 см^3 ацетонитрила (в зависимости от предполагаемой концентрации бенз(а)пирена в образце допускается изменять диапазон конечного объема от 1 до 10 и более см^3), тщательно обмывая стенки сосуда, выдерживают перед измерениями не менее 15 мин. Полученные таким образом растворы далее будут называться *концентратами.*

Далее проводят хроматографический анализ концентратов проб в соответствии с п. 7.4.

Примечание. Для концентрирования экстрактов допускается использовать любую аппаратуру, позволяющую проводить экстракцию без значимых потерь бенз(а)пирена.

7.4. Проведение хроматографических измерений

Регистрируют хроматограммы концентратов (каждого не менее двух раз) в тех же условиях, при которых была проведена градуировка системы. Идентификацию бенз(а)пирена в пробе проводят по совпадению времени удерживания определяемого пика со временем удерживания пика бенз(а)пирена в концентрате градуировочного раствора, т. е. проверяют выполнение условия, представленного в формуле (3), однако в качестве t_1 берут время удерживания пика бенз(а)пирена на хроматограмме градуировочного раствора, а t_2 – время удерживания пика бенз(а)пирена на хроматограмме концентрата.

---

* Для очистки сильно загрязненных образцов перед процедурой элюирования бенз(а)пирена колонку с нанесенным экстрактом рекомендуется промыть вместо гексана 15—20 см^3 слабополярного растворителя, например, смесью гексана и хлористого метилена в соотношении 95 : 5. Перед этим необходимо убедиться (п. 6.9), что этим растворителем бенз(а)пирен не элюируется из колонки.

Если бенз(а)пирен в пробе обнаружен, измеряют высоту (площадь) полученного пика для каждого из двух измерений. Расхождение между ними не должно превышать 7 % от их среднего арифметического значения, т. е. должно выполняться условие (5). Если условие (5) не выполняется, находят и устраняют причины нестабильности, после чего ввод концентрата пробы повторяют.

Для дальнейшего подтверждения правильности идентификации в случае сложных проб рекомендуется выполнить добавку раствора бенз(а)пирена к концентрату пробы. О достоверности идентификации можно судить по увеличению высоты (площади) предполагаемого пика бенз(а)пирена. Величина добавки должна составлять 50—150 % от найденного содержания бенз(а)пирена в концентрате пробы, кроме того, необходимо учитывать разбавление концентрата при введении добавки и для его снижения использовать более концентрированные растворы.

Если содержание бенз(а)пирена в концентрате превышает 0,1 мкг/см^3, то концентрат необходимо разбавить. Коэффициент разбавления (Q) вычисляют по формуле:

$$Q = \frac{V_p}{V_a}, \text{ где} \qquad (8)$$

V_p – объем разбавленного концентрата пробы, см^3;

V_a – объем аликвотной порции исходного концентрата пробы, взятой для разбавления, см^3.

8. Обработка результатов измерений

При использовании программного обеспечения «МультиХром для Windows» содержание бенз(а)пирена в пробе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C_{кон} \cdot V_{кон} \cdot Q}{m}, \text{ где} \qquad (9)$$

X – содержание бенз(а)пирена в пробе, мг/кг;

$C_{кон}$ – содержание бенз(а)пирена в концентрате пробы, мкг/см^3;

$V_{кон}$ – объем концентрата пробы, см^3;

m – навеска пробы почвы, г;

Q – коэффициент разбавления концентрата пробы по п. 7.4;

Содержание бенз(а)пирена в пробе при регистрации хроматограмм на принтер или самописец вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C_{гр} \cdot S_X \cdot V_{кон} \cdot Q \cdot I_x}{S_{гр} \cdot m \cdot I_{гр}}, \text{ где} \qquad (10)$$

X – содержание бенз(а)пирена в пробе, мг/кг;

$C_{гр}$ – концентрация градуировочного раствора бенз(а)пирена по п.0, мкг/см^3;

$S_{гр}$ – площадь (высота) пика бенз(а)пирена на хроматограмме градуировочного раствора по п. 6.10;

S_x – площадь (высота) пика бенз(а)пирена на хроматограмме концентрата пробы;

$V_{кон}$ – объем концентрата пробы, см^3;

m – навеска пробы почвы, г;

$I_{гр}$ – размах шкалы при регистрации хроматограммы градуировочного раствора бенз(а)пирена;

I_x – размах шкалы при регистрации хроматограммы концентрата пробы;

Q – коэффициент разбавления концентрата пробы по (8).

9. Оформление результатов измерений

За результат анализа (X, мг/кг) принимают результат, полученный в соответствии с п. 8, и в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

- результат анализа X (мг/кг), δ (%), $P = 0{,}95$, где δ – характеристика погрешности, %;
- $X \pm \Delta$, мг/кг, $P = 0{,}95$, где

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100} \qquad (11)$$

Результат измерений должен оканчиваться тем же десятичным разрядом, что и погрешность. Результаты измерений регистрируют в протоколах, в которых указывают:

- ссылку на настоящий документ;
- описание пробы (номер, источник, дата отбора и анализа и т. п.);
- отклонения от методики при проведении измерений, если таковые имелись, и факторы, отрицательно влияющие на результаты анализа;
- результат измерения;
- фамилию исполнителя.

10. Контроль точности измерений

10.1. Контроль воспроизводимости измерений

Периодичность контроля воспроизводимости измерений зависит от количества рабочих измерений за контролируемый период и определяется планами контроля.

Образцами для контроля являются пробы почв, грунтов, донных отложений, твердых отходов. Отбирают две навески пробы и каждую из них анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т. е. получают два результата анализа, либо с участием разных исполнителей, либо с участием одного исполнителя, но в разное время. Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot \overline{X} \cdot D, \text{ где} \qquad (12)$$

X_1 – результат анализа рабочей пробы, мг/кг;

X_2 – результат анализа этой же пробы, полученный другим аналитиком, либо в другое время, мг/кг;

$\overline{X}$ – среднее арифметическое значений X_1 и X_2, мг/кг;

D – допускаемые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы (табл. 3), %.

Значения D выбирают для среднего арифметического результатов измерений $\overline{X}$.

При превышении норматива контроля воспроизводимости измерений процедуру контроля повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Таблица 3

Нормативы контроля воспроизводимости измерений

Диапазон, мг/кг	Норматив контроля воспроизводимости D (m = 2, P = 0,95)
от 0,005 до 0,040 включительно	36
свыше 0,040 до 2,0 включительно	28

10.2. Контроль погрешности измерений

Периодичность контроля погрешности измерений зависит от количества рабочих измерений за контролируемый период и определяется планами контроля.

Образцами для контроля являются стандартные образцы состава анализируемых по методике объектов с аттестованными значениями содержания бенз(а)пирена либо рабочие пробы почв, грунтов, донных отложений, твердых отходов. В последнем случае используется метод добавок.

10.2.1. Контроль погрешности измерений с использованием стандартных образцов состава анализируемых объектов

Отбирают навеску стандартного образца и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа X, мг/кг. Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$|X - C| \leq 0{,}01 \cdot C \cdot K_0, \text{ где} \qquad (13)$$

C – аттестованное значение содержания бенз(а)пирена в стандартном образце, мг/кг;

K_0 – норматив контроля погрешности измерений (табл. 4), %.

При превышении норматива контроля погрешности процедуру контроля повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Таблица 4

Нормативы контроля погрешности измерений с использованием стандартных образцов

Диапазон измерения, мг/кг	Норматив контроля погрешности измерений, K_0, %	
	Внешний контроль	Внутрилабораторный контроль
от 0,005 до 0,040 включительно	35	29
свыше 0,040 до 2,0 включительно	25	21

10.2.2. Контроль погрешности с использованием метода добавок

Образцами для контроля являются рабочие пробы почв, грунтов, донных отложений, твердых отходов, к которым делаются добавки бенз(а)пирена в виде раствора в *гексане* (ГСО бенз(а)пирена в гексане или раствор бенз(а)пирена в гексане, приготовленный по п. 4.4.2). Отбирают две навески пробы и к одной из них делают добавку бенз(а)пирена таким образом, чтобы содержание бенз(а)пи-

рена увеличилось по сравнению с исходным на 50—150 %. Каждую навеску анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы X и рабочей пробы с добавкой – X'.

Величину добавки бенз(а)пирена, $C_{доб}$, мг/кг, вычисляют по формуле:

$$C_{доб} = \frac{C_{гек} \cdot V_{гек}}{m}, \text{ где} \qquad (14)$$

$C_{гек}$ – массовая концентрация раствора бенз(а)пирена в гексане, введенная в качестве добавки, мкг/см^3;

$V_{гек}$ – объем раствора бенз(а)пирена в гексане, введенный в качестве добавки, см^3;

m – масса навески, г.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$| X' - X - C_{доб} | \le K_{доб}, \text{ где} \qquad (15)$$

$K_{доб}$ – норматив контроля погрешности измерений, мг/кг.

При внешнем контроле ($P = 0{,}95$) норматив вычисляют по формуле:

$$K_{доб} = \sqrt{\Delta_X^2 + \Delta_{X'}^2}, \text{ где} \qquad (16)$$

Δ_x, $\Delta_{x'}$ – характеристика абсолютной погрешности измерения бенз(а)пирена в исходной пробе и пробе с добавкой бенз(а)пирена соответственно, мг/кг:

$$\Delta_X = 0{,}01 \cdot \delta_x \cdot X \quad ; \; \Delta_{X'} = 0{,}01 \cdot \delta_{x'} \cdot X', \text{ где} \qquad (17)$$

δ_x, $\delta_{x'}$ – характеристика относительной погрешности измерения бенз(а)пирена в исходной пробе и пробе с добавкой бенз(а)пирена соответственно (табл. 1), %.

При внутрилабораторном контроле ($P = 0{,}90$) норматив вычисляют по формуле:

$$K_{доб} = 0{,}84 \cdot \sqrt{\Delta_X^2 + \Delta_{X'}^2} \qquad (18)$$

При превышении норматива контроля погрешности измерений процедуру контроля повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Приложение А
(рекомендуемое)

Подготовка химической посуды для выполнения измерений

При выполнении измерений массовой концентрации алюминия необходимо тщательно соблюдать чистоту химической посуды, руководствуясь следующими правилами.

1. Для мытья химической посуды разрешается использовать концентрированную серную кислоту или концентрированную азотную кислоту. **Категорически запрещается** *использовать для мытья соду, щелочи, все виды синтетических моющих средств, хромовую смесь.*

2. Посуда предварительно отмывается водопроводной водой, затем в нее наливают приблизительно на $^1/_2$ объема кислоту (п. 1) и тщательно обмывают ею всю внутреннюю поверхность, а затем выливают в специальный сосуд. Пипетки при помощи груши несколько раз заполняют кислотой выше метки. После промывания посуды дистиллированной водой (не менее 5 раз) ее окончательно споласкивают бидистиллированной водой (2—3 раза).

3. Для каждого раствора необходимо использовать свою пипетку. Раствор из колбы наливают в стаканчик и из него набирают в пипетку. **Запрещается** *погружать пипетку во весь объем раствора во избежание загрязнения.*

4. Рекомендуется иметь отдельный набор посуды, который используется только для определения алюминия.

Приложение Б
(обязательное)

Контроль точности измерений

1. Контроль воспроизводимости измерений

Периодичность контроля воспроизводимости измерений зависит от количества рабочих измерений за контролируемый период и определяется планами контроля.

Образцами для контроля являются пробы природных и питьевых вод. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому по методике для проведения анализа.

Отобранный объем делят на две равные части и анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т. е. измерения проводят либо в разных лабораториях, либо в одной лаборатории разными исполнителями или одним исполнителем, но в разное время. Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$| \bar{X}_1 - \bar{X}_2 | \le 0{,}01 \cdot \bar{X} \cdot D \text{, где} \qquad \text{(Б.1)}$$

$\bar{X}_1$ – результат анализа рабочей пробы, мг/дм^3;

$\bar{X}_2$ – результат анализа этой же пробы, полученный другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов, мг/дм^3;

$\bar{X}$ – среднее арифметическое $\bar{X}_1$ и $\bar{X}_2$, мг/дм^3;

D – норматив контроля воспроизводимости измерений (табл. Б.1), %.

Значение D выбирают для среднего арифметического $\bar{X}$.

При превышении норматива контроля погрешности воспроизводимости процедуру контроля повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Таблица Б.1

Нормативы контроля сходимости и воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений, мг/дм^3	Нормативы контроля	
	сходимости d (n =2), %	воспроизводимости D (m = 2), %
Алюминий		
от 0,01 до 0,05 включительно	42	55
свыше 0,05 до 0,2 включительно	20	35
свыше 0,2 до 5,0 включительно	15	25
Цинк		
от 0,005 до 0,1 включительно	28	34
свыше 0,1 до 2,0 включительно	14	20
Бор		
от 0,05 до 0,1 включительно	35	60
свыше 0,1 до 0,5 включительно	20	40
свыше 0,5 до 2,5 включительно	10	20
свыше 2,5 до 5,0 включительно	5	12
Медь		
от 0,005 до 0,01 включительно	25	60
свыше 0,01 до 0,1 включительно	15	30
Железо общее		
от 0,05 до 1,0 включительно	18	25
свыше 1,0 до 5,0 включительно	14	20
Нитрит		
от 0,005 до 0,01 включительно	25	50
свыше 0,01 до 0,05 включительно	15	25
свыше 0,05 до 1,0 включительно	12	20
свыше 1,0 до 5,0 включительно	7	14
Фторид		
от 0,1 до 0,5 включительно	15	20
свыше 0,5 до 1,0 включительно	12	17
свыше 1,0 до 2,5 включительно	8	11
Фенолы		
от 0,0005 до 0,001 включительно	50	80
свыше 0,001 до 0,005 включительно	35	55
свыше 0,005 до 0,02 включительно	20	34

Продолжение таблицы Б.1

Диапазон измерений, мг/дм^3	Нормативы контроля	
	сходимости d (n =2), %	воспроизводимости D (m = 2), %
свыше 0,02 до 25,0 включительно	10	14
Цинк		
от 0,005 до 0,1 включительно	28	34
свыше 0,1 до 2,0 включительно	14	20
АПАВ		
от 0,025 до 0,1 включительно	50	65
свыше 0,1 до 1,0 включительно	25	40
свыше 1,0 до 2,0 включительно	15	25
Формальдегид		
от 0,02 до 0,5 включительно	24	34

2. Контроль погрешности измерений

Периодичность контроля погрешности измерений зависит от количества рабочих измерений за контролируемый период и определяется планами контроля.

Образцами для контроля являются пробы природных и питьевых вод. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике.

Отобранный объем делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – X, а во вторую часть делают добавку определяемого компонента и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой – X'.

Результаты анализа исходной рабочей пробы и рабочей пробы с добавкой получают по возможности в одинаковых условиях, т. е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.

Величина добавки должна составлять от 50 до 150 % от содержания алюминия в исходной пробе. Если содержание алюминия в исходной пробе меньше нижней границы диапазона измерений (0,01 мг/дм^3), то величина добавки должна в 2—3 раза превышать нижнюю границу диапазона измерений.

Величину добавки ($C_д$, мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$C_д = \frac{C_o \cdot V_o}{V}, \text{ где} \qquad (Б.2)$$

C_o – концентрация алюминия в стандартном образце (аттестованной смеси), использованном для внесения добавки, мг/дм^3;

V_o – объем стандартного образца (аттестованной смеси), внесенного в качестве добавки, см^3;

V – объем пробы, см^3.

Объем добавки не должен превышать 5 % объема пробы. Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$| X' - X - C_д | \le K_д, \text{ где} \qquad (Б.3)$$

X – результат анализа рабочей пробы, мг/дм^3;

X' – результат анализа рабочей пробы с добавкой алюминия, мг/дм^3;

$C_д$ – значение добавки алюминия, мг/дм^3;

$K_д$ – норматив контроля погрешности измерений, мг/дм^3.

При внешнем контроле (P = 0,95) норматив контроля вычисляют по формуле:

$$K_д = \sqrt{\Delta_X^2 + \Delta_{X'}^2}, \text{ где} \qquad (Б.4)$$

Δ_X, $\Delta_{X'}$ – характеристика погрешности измерения массовой концентрации алюминия в исходной пробе и пробе с добавкой алюминия соответственно, мг/дм^3:

$$\Delta_X = 0{,}01 \cdot \delta_X \cdot X \; ; \; \Delta_{X'} = 0{,}01 \cdot \delta_{X'} \cdot X', \text{ где} \qquad (Б.5)$$

δ_X, $\delta_{X'}$ – характеристика относительной погрешности измерения массовой концентрации алюминия в исходной пробе и пробе с добавкой алюминия соответственно (табл. 1), %.

Норматив контроля погрешности при внутрилабораторном контроле (P = 0,90) вычисляют по формуле:

$$K_д = 0{,}84 \cdot \sqrt{\Delta_X^2 + \Delta_{X'}^2} \qquad (Б.6)$$

При превышении норматива контроля погрешности процедуру контроля повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

gost.e-ecolog.ru