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 концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе и в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием

Методические указания
МУК 4.1.1273—03

1. Введение

1.1. Назначение и область применения

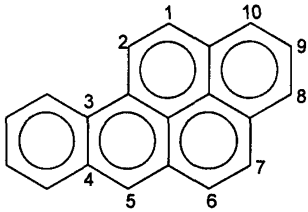
Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа воздушных сред (воздуха рабочей зоны и атмосферного воздуха населенных мест) для определения в них бенз(а)пирена методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (далее – *ВЭЖХ*) с флуориметрическим детектированием.

Диапазон измеряемых концентраций:

- в атмосферном воздухе населенных мест составляет 0,0005—10 мкг/м^3 при отборе 5 м^3 пробы;
- в воздухе рабочей зоны составляет 0,02—5 000 мкг/м^3 при отборе пробы объемом 150—300 дм^3.

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 является 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 обладает канцерогенной активностью. В атмосфере преимущественно адсорбирован на взвешенных частицах.

Бенз(а)пирен относится к веществам 1 класса опасности. Среднесуточная предельно допустимая концентрация (ПДК) бенз(а)пирена в воздухе населенных мест составляет 0,001 мкг/м^3 (Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. ГН 2.1.6.695—98), максимальная разовая ПДК не установлена. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны установлена на уровне 0,15 мкг/м^3 (Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. ГН 2.2.5.686—98).

2. Характеристика погрешности измерений

Границы относительной погрешности (для доверительной вероятности $P = 0,95$) составляют 25 % во всем диапазоне измерений.

3. Метод измерений

Метод измерения основан на улавливании бенз(а)пирена на аэрозольный фильтр, извлечении его гексаном, концентрировании экстракта, хроматографическом его разделении, регистрации сигнала с использованием флуоресцентного детектора, идентификации пика бенз(а)пирена на хроматограмме по времени удерживания и расчете массовой концентрации бенз(а)пирена.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений

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 теореических тарелок по пику бенз(а)-пирена. Минимально определяемая концентрация бенз(а)пирена в растворе (при соотношении сигнал/шум, равном трем), должна быть не более 0,002 мкг/см^3. Колонку снабжают предколонкой, заполненной аналогичным обращенно-фазным сорбентом.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления 1,0 мг, любого типа — ГОСТ 24104

Электроаспиратор с устройством измерения расхода, обеспечивающий расход воздуха не менее 100 дм^3/мин, например АВА-3 (АВА-1) — ТУ 9443-026-31988614—99

Электроаспиратор с устройством измерения расхода, обеспечивающий расход воздуха 5—20 дм^3/мин, например АПВ-4 — ТУ 9443-026-31988614—99

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 200 см^3 — ГОСТ 1770

Линейка металлическая с ценой деления 1 мм или интегратор, или система сбора и обработки данных — ГОСТ 427 / Госреестр СИ РФ

«Мультихром» на основе персонального компьютера или другие аппаратно-программные средства, внесенные в Госреестр СИ	№ 13473-98
Государственный стандартный образец состава раствора бенз(а)пирена в ацетонитриле массовой концентрации 100 мкг/см^3 и погрешностью аттестованного значения не более ± 2 %	ГСО 7515
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный; цена деления 1°С, пределы измерения 0—100 °С	ГОСТ 28498

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

Установка ультразвуковая, например, УЗВ или «Серьга-002»	
Холодильник бытовой любого типа	
Баня водяная	
Часы песочные или таймер	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336
Испаритель роторный пленочный любого типа или иное устройство для удаления растворителя (например, набор для удаления растворителя НПФ «Люмэкс»)	
Колбы круглодонные или грушевидные для перегонки, вместимостью 50, 100 см^3 НШ 29	ГОСТ 25336
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
Пробирки стеклянные с притертыми пробками, вместимостью 10 и 15 см^3 П4-5(10)—14/23 ХС	ГОСТ 25336

Колонка хроматографическая стеклянная диаметром с пришлифованной пробкой (внутренний диаметр не менее 14 мм, длина 20 см)

4.3. Реактивы и материалы

Ацетон, ч.	ГОСТ 2603
Ацетонитрил для жидкостной хроматографии, ос. ч., например производства предприятия «Криохром» сорт 1—3	
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Кислота серная, ч.	
Гексан, х. ч.	ТУ 6-09-3375—78
Натрий серно-кислый безводный, х. ч.	ГОСТ 4166
Хлористый метилен марки ч. д. а., свежеперегнанный	ГОСТ 9968
Фильтры АФА-ВП (ХП)-20	
Фильтродержатель ИРА-20	ТУ 95.72.05—77
Фильтры бумажные «красная лента»	ТУ 6-09-1678—86

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 массовой концентрации 1 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 0,5 см^3 ГСО состава раствора бенз(а)пирена в ацетонитриле номинальной концентрацией 100 мкг/см^3 (или другой, указанной в паспорте), разбавляют до метки ацетонитрилом и перемешивают. Срок хранения в указанных условиях – 1 год.

4.4.1.2. Раствор бенз(а)пирена массовой концентрации 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 условиях – 6 месяцев.

4.4.1.3. Раствор бенз(а)пирена массовой концентрации 0,05 мкг/см³

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

4.4.1.4. Раствор бенз(а)пирена массовой концентрации 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 условиях – 3 месяца.

4.4.1.5. Раствор бенз(а)пирена массовой концентрации 0,005 мкг/см³

В мерную колбу вместимостью 25 см³ помещают 2,5 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 условиях – 2 недели.

4.4.1.6. Раствор бенз(а)пирена массовой концентрации 0,002 мкг/см³

В мерную колбу вместимостью 25 см³ помещают 1 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 условиях – 1 неделя.

4.4.2. 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.

4.4.3. Подвижная фаза (элюент): смесь ацетонитрил – вода в объемном соотношении 8 : 2

Тщательно вымытый согласно п. 6.2 цилиндр вместимостью 1 000 $см^3$ ополаскивают примерно 20 $см^3$ ацетонитрила и помещают в него 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.

Перед употреблением элюент выдерживают для дегазации не менее 4 часов. 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 компонентов смеси, 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 готовить 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

* Для хранения целесообразно использовать предварительно высушенные емкости от продажного ацетонитрила или гексана производства фирмы «Криохром».

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, выбор условий регистрации хроматограммы, проверка и градуировка хроматографической системы.

При необходимости анализировать как чистые пробы (атмосферный воздух населенных мест), так и пробы с высоким содержанием бенз(а)пирена следует, по возможности, использовать разные наборы химической посуды, а также не вносить аэрозольные фильтры, предназначенные для отбора в чистых средах, в загрязненную атмосферу.

6.1. Отбор проб

6.1.1. Отбор проб атмосферного воздуха

Отбор проб воздуха атмосферы населенных мест проводят по ГОСТ 17.2.3.01—86 на аэрозольные фильтры АФА-ХП-20 или АФА-ВП-20, установленные в двух параллельных каналах электроаспиратора АВА-3 при расходе воздуха через один канал не более 140 $дм^3$/мин.

При отборе проб атмосферного воздуха должны быть соблюдены следующие условия:

- отсутствие атмосферных осадков;
- входные отверстия пробоотборного устройства должны располагаться вдали от стен зданий, заборов, деревьев и других препятствий.

Перед отбором проб выполняют измерения направления, скорости ветра, температуры и атмосферного давления. Пробоотборное устройство располагают на высоте 1,5—3,5 м в соответствии с п. 2.5 РД 52.04.186—89. Входные отверстия пробоотборного устройства должны быть обращены в подветренную сторону. Общий объем разовой пробы, отобранной на оба фильтра, должен составлять не менее 5 $м^3$.

Разовые пробы отбирают в течение 20—30 мин, а среднесуточные дискретно по 30 мин не менее 4 раз в сутки. Экспонированные фильтры упаковывают в бумажные маркированные пакеты и хранят в сухом помещении или в холодильнике не более 30 суток.

Примечание. Допускается использование аэрозольных фильтров с большей площадью поверхности (АФА-ХП-40 или АФА-ВП-40).

6.1.2. Отбор проб воздуха рабочей зоны

Отбор проб воздуха рабочей зоны проводится в соответствии с ГОСТ 12.1.005—88. Воздух прокачивают через 2 последовательно расположенных фильтра АФА-ХП(ВП)-20 в течение 15 мин при расходе 10—20 $дм^3$/мин.

Экспонированные фильтры упаковывают в бумажные маркированные пакеты и хранят в сухом помещении или в холодильнике не более 30 суток.

6.2. Подготовка стеклянной посуды

Посуду для приготовления и хранения элюента 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 15—30 мин при температуре 120 °С. Охладив, промывают ацетоном и хранят в укупоренном виде.

6.3. Контроль холостой пробы

Контроль холостой пробы проводят до начала анализа рабочих проб!

Перед отбором проб проверяют пригодность фильтров АФА-ХП (ВП)-20, для чего отбирают не менее двух фильтров из данной партии и обрабатывают по п. 7.1. Остаток растворяют в 0,5 $см^3$ ацетонитрила, полученный раствор вводят в хроматограф и проводят хроматографирование в условиях, приведенных в п. 6.9.

Содержание бенз(а)пирена в холостой пробе должно быть ниже 2 нг/$см^3$. В противном случае необходимо заменить партию фильтров однако, предварительно необходимо проверить чистоту используемого экстрагента по п. 6.4*, поскольку загрязнение может быть также обусловлено недостаточной чистотой растворителя или посуды.

---

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

6.4. Контроль чистоты растворителей

Данный пункт опускают при удовлетворительных результатах контроля холостой пробы.

Перед проведением очистки растворители (гексан, хлористый метилен) проверяют на пригодность для выполнения определения бенз(а)пирена. С этой целью в колбу для перегонки вместимостью 100 или 250 $см^3$ отбирают растворитель в объеме, равном суммарному объему экстрагента, используемому при обработке пробы, и упаривают досуха. Затем в колбу вносят 0,5 $см^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки колбы, и выдерживают не менее 15 мин. Полученный раствор дозируют в хроматограф. Экстрагент считается пригодным, если на хроматограмме содержание бенз(а)пирена ниже 2 $нг/см^3$. В противном случае растворитель необходимо заменить или подвергнуть перегонке с активированным углем* (из расчета 10 г на 1 $дм^3$ растворителя), собирая среднюю фракцию с температурой кипения 68—69 °С (гексан), 39—40 °С (хлористый метилен).

Контроль необходимо проводить для каждой новой партии растворителя.

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 5 000 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).

---

* В сосуд с растворителем добавляют активированный уголь, смесь тщательно перемешивают и оставляют на 8—12 ч. Растворитель переносят в колбу для перегонки, насыпают свежую порцию активированного угля (10 г) и перегоняют, собирая среднюю фракцию.

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, 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 «ХЗ». Рекомендуемые параметры и режимы работы анализатора модификации «Флюорат-02-2М» (см. также «Руководство по эксплуатации анализатора») приведены в табл.

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

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 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».

6.5.3. 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 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» и 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.

6.6. 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 сосуде с пришлифованной пробкой – 1 месяц.

6.7. 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 4 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.

6.8. 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. 6.6), 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. 9.2, 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 %). Элюаты упаривают досуха (п. 7.1), 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:

$$X_{5\%} = \frac{C_{гр} \cdot S_{5\%}}{S_{гр}}, \text{ где} \quad (1)$$

$X_{5\%}$ – 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:

$$\eta = \frac{X_{5\%}}{C_{гр}}, \text{ где} \quad (2)$$

η – степень извлечения бенз(а)пирена;

$X_{5\%}$ – найденное значение массовой концентрации бенз(а)пирена в 5 %-ном 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.

6.9. Градуировка хроматографической системы

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 хроматограмм, 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, т. е. должно выполняться условие:

$$| t_1 - t_2 | \le 0{,}05 \cdot \bar{t} \text{, где} \qquad (3)$$

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.

Сходимость площадей (высот) пиков должна удовлетворять критерию сходимости выходного сигнала анализатора, сформулированному в п. 10.1.

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 S используют для расчета содержания бенз(а)пирена в рабочих пробах (п. 10).

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

После построения градуировки ее обязательно проверяют по п. 6.10.

Повторную градуировку хроматографической системы проводят при неудовлетворительных результатах ее контроля по п. 6.11. 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.

6.10. Контроль построения градуировочной зависимости

Контроль построения градуировочной зависимости проводят после градуировки хроматографической системы по п. 6.9.

Образцами для контроля являются растворы бенз(а)пирена, приготовленные по п.п. 4.4.1.2—4.4.1.6. Число образцов для контроля должно быть не менее трех, при этом обязательно используют раствор с наименьшей (0,002 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 как описано в п. 6.9.

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

$$X_K = \frac{C_{гр} \cdot S_K}{S_{гр}}, \text{ где} \qquad (4)$$

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 раствора бенз(а)пирена, используемого для контроля.

Градуировочная зависимость признается удовлетворительной, если выполняется условие:

$$| X_к - C | \le 0{,}01 \cdot G \cdot C, \text{ где} \qquad (5)$$

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

G – норматив контроля построения градуировочной характеристики, %.

Во всем диапазоне концентраций G = 15 %.

Если условие (5) 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.

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.

6.11. 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—4.4.1.6 (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 как описано в п. 6.9.

Вычисляют концентрацию бенз(а)пирена в образце для контроля по формуле (4). Градуировочная зависимость признается стабильной, если выполняется условие (5).

Если условие (5) 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 с фильтра

7.1.1. Пробы воздуха атмосферы населенного пункта и воздуха рабочей зоны с низким содержанием смолистых веществ

Экспонированные фильтры помещают в коническую колбу и добавляют 20 $см^3$ гексана, который полностью должен покрывать фильтр (в случае необходимости объем может быть увеличен). После этого колбу помещают в ванну ультразвуковой установки таким образом, чтобы уровень воды в ней был не ниже уровня гексана в колбе, и проводят экстракцию в течение 15 мин. Экстракт фильтруют через фильтр «красная лента» в колбу для отгонки растворителя. Затем проводят еще одну аналогичную экстракцию на ультразвуковой установке новой порцией гексана. Оба экстракта объединяют.

Фильтрат упаривают в вакууме водоструйного насоса при температуре не выше 40—50 °С досуха (при использовании круглодонной колбы ротационного испарителя раствор упаривают до 1—2 $см^3$, затем тщательно, не менее трех раз, обмывают стенки колбы гексаном и переносят ее содержимое в пробирку, после чего растворитель удаляют полностью.

Полученный сухой остаток растворяют в 0,5 $см^3$ ацетонитрила (в зависимости от предполагаемой концентрации бенз(а)пирена в образце допускается изменять диапазон конечного объема от 0,5 до 2 и более $см^3$), тщательно обмывая им стенки пробирки, и оставляют на 15 мин для полного растворения бенз(а)пирена. Полученный таким образом раствор далее именуется концентратом.

Если в рабочих пробах ожидается высокое содержание бенз(а)пирена (превышающее верхнюю границу диапазона градуировочного графика – 100 $нг/см^3$), то для упаривания можно отбирать не весь объем гексана, а только его часть. В этом случае обязательно измеряют объем полученного гексанового экстракта.

Коэффициент разбавления гексанового экстракта (Q_1) вычисляют по формуле:

$$Q_1 = \frac{V_{экст}}{V_{ал}}, \text{ где} \qquad (6)$$

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

$V_{эт}$ – объем гексанового экстракта, взятого для упаривания (приготовления концентрата), см^3.

7.1.2. Пробы воздуха рабочей зоны с высоким содержанием смолистых веществ

Если в измеряемых пробах ожидается присутствие высокого содержания мешающих примесей, в т. ч. смолистых веществ, то для этих проб рекомендуется очистка экстракта на колонке. В этом случае анализируемый объем гексанового экстракта (или весь экстракт в зависимости от ожидаемого содержания бенз(а)пирена упаривают до 1—2 см^3 как описано выше (п. 7.1.1) и подвергают очистке согласно п. 7.2.

7.2. Очистка экстракта пробы методом колоночной хроматографии

В хроматографическую колонку количественно переносят гексановый концентрат, полученный по п. 7.1.2, используя 2 см^3 гексана для ополаскивания сосуда.

Осторожно наносят экстракт на колонку, не допуская осушения головной части сорбента, промывают 20 см^3 гексана, отбрасывая выходящий из колонки элюат. Затем элюируют полициклические ароматические углеводороды, в том числе и бенз(а)пирен, 50 см^3 смеси хлористого метилена и гексана с соотношением компонентов, найденным по п. 6.8. Смесь готовится по п. 4.4.3. Весь элюат собирают в колбу для упаривания.

Элюат переносят в колбу для упаривания и упаривают (при необходимости – в несколько приемов) досуха на роторном пленочном испарителе или установке для упаривания в вакууме водоструйного насоса при температуре 40—50 °С. Затем растворяют сухой остаток в 0,5 см^3 ацетонитрила (в зависимости от предполагаемой концентрации бенз(а)пирена в образце допускается изменять диапазон конечного объема от 0,5 до 2 и более см^3), тщательно обмывая стенки сосуда, и оставляют на 15 мин для полного растворения бенз(а)пирена в ацетонитриле.

7.3. 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 (1), однако в качестве t_1 берут время удерживания пика бенз(а)пирена на хроматограмме градуировочного раствора, а t_2 – время удерживания на хроматограмме концентрата.

Если бенз(а)пирен в пробе обнаружен, то измеряют высоту (площадь) полученного пика для каждого из двух измерений и проверяют их сходимость согласно п. 10.1.

Для дальнейшего подтверждения правильности идентификации в случае сложных проб необходимо 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 концентрация бенз(а)пирена в концентрате превышает 0,1 мкг/см^3, то концентрат необходимо разбавить. Коэффициент разбавления (Q_2) вычисляют по формуле:

$$Q_2 = \frac{V_p}{V_a}, \text{ где} \qquad (7)$$

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» концентрацию бенз(а)пирена в пробе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C_{кон} \cdot V_{кон} \cdot Q_1 \cdot Q_2}{V_0}, \text{ где} \qquad (8)$$

X – концентрация бенз(а)пирена в воздухе, мкг/м^3;

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

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

Q_1 – коэффициент разбавления гексанового экстракта (п. 7.1). Если на анализ берут весь объем экстракта, то $Q_1 = 1$;

Q_2 – коэффициент разбавления концентрата пробы по п. 7.3;

V_0 – объем воздуха, отобранного для анализа и приведенного к нормальным (исследование атмосферного воздуха; давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С) или стандартным условиям (исследование воздуха рабочей зоны; давление 760 мм рт. ст., 20 °С), м^3.

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

$$X = \frac{C_{гр} \cdot S_X \cdot V_{кон} \cdot Q_1 \cdot Q_2 \cdot I_x}{S_{гр} \cdot V_0 \cdot I_{гр}}, \text{ где} \qquad (9)$$

X – концентрация бенз(а)пирена в пробе, мкг/м^3;

$C_{гр}$ – концентрация градуировочного раствора бенз(а)пирена по п. 6.9, мкг/см^3;

$S_{гр}$ – площадь (высота) пика на хроматограмме градуировочного раствора по п. 6.9;

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

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

$I_{гр}$ – размах шкалы при регистрации хроматограммы градуировочного раствора;

I_x – размах шкалы при регистрации хроматограммы концентрата пробы;

Q_1 – коэффициент разбавления гексанового экстракта (п. 7.1). Если на анализ берут весь объем экстракта, то Q_1=1;

Q_2 – коэффициент разбавления концентрата пробы по п. 7.3.

В свою очередь, расчет V_0 производят по формуле:

$$V_0 = G \cdot \frac{P}{273 + t} \cdot u \cdot \tau, \text{ где} \qquad (10)$$

t – температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), °С;

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

G – коэффициент пересчета, равный 0,359 (анализ атмосферного воздуха) или 0,386 (анализ воздуха рабочей зоны) при измерении давления в мм рт. ст. При измерении давления в кПа он равен 2,7 и 2,9 соответственно;

u – расход воздуха при отборе пробы, м^3/мин;

τ – длительность отбора пробы, мин.

9. Оформление результатов измерений

За результат анализа (X, мкг/м^3) принимают результат, полученный в соответствии с п. 8, и в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

- результат анализа X (мкг/м^3), δ (%), $P = 0{,}95$, где δ – характеристика погрешности (п. 2), %;
- $X \pm \Delta$, мкг/дм^3, $P = 0{,}95$, 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;
- тип пробы (разовая, суточная и др.);
- описание пробы (номер, источник, дата отбора и анализа и т. п.);
- отклонения от текста 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 сходимости выходных сигналов анализатора

Контроль сходимости выходных сигналов анализатора осуществляют при анализе градуировочных растворов, а также концентратов каждой пробы. Последовательно дозируют две порции раствора и регистрируют выходные сигналы (высоты или площади пиков) бенз(а)пирена, полученные при каждом вводе. Сходимость измерения выходных сигналов анализатора (высоты, площади пика) признается удовлетворительной, если выполняется условие:

$$|S_1 - S_2| \le 0{,}01 \cdot d \cdot S, \text{ где} \qquad (12)$$

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

S – среднее арифметическое значений S_1 и S_2.

Во всем диапазоне измерений концентраций бенз(а)пирена в подготовленных растворах проб от 0,005 до 0,1 мкг/см^3 норматив контроля d равен 7 %. При его превышении необходимо устранить причины, приведшие к неудовлетворительным результатам, и устранить их, после чего заново проанализировать пробы.

10.2. Контроль сходимости результатов измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в экстрактах

Периодичность контроля сходимости результатов измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в экстрактах проб – не реже одного раза в 3 месяца.

Образцами для контроля служат экстракты проб воздушных сред, анализируемых по методике. Проводят экстракцию бенз(а)пирена из пробы в соответствии с п. 7.1 и полученный профильтрованный экстракт разделяют на две равные части.

Каждую часть экстракта анализируют в соответствии с данной методикой, начиная со стадии упаривания (п. 7.1), регистрируют хроматограммы и вычисляют согласно п.10 массовую концентрацию бенз(а)пирена в концентратах, полученных при обработке каждой части экстракта. Вычисляют среднее арифметическое полученных значений.

Результаты контроля признаются положительными, если выполняется условие:

$$|C_1 - C_2| < 0{,}01 \cdot \overline{C} \cdot d_C \text{, где} \qquad (13)$$

C_1 и C_2 – массовая концентрация бенз(а)пирена в концентрате пробы, мкг/см^3;

$\overline{C}$ – среднее арифметическое C_1 и C_2, мкг/см^3;

d_C – норматив контроля сходимости результатов измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в экстракте пробы, %.

Во всем диапазоне d_C = 20 %. При превышении норматива 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:

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

$\bar{X}_1$ – 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