Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.505-2010

МАССОВАЯ ДОЛЯ НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ С ИДЕНТИФИКАЦИЕЙ ИХ СОСТАВА И ПРОИСХОЖДЕНИЯ ИК-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ И ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Ростов-на-Дону
2010

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИКИ А.Г. Страдомская, д-р х.н., И.А.Рязанцева

3 СОГЛАСОВАН с ГУ «НПО «Тайфун» 21.07.2010 г.
и УМЗА Росгидромета 09.08.2010 г.

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 09.08.2010 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации № 160.24-2009 от 07.12.2009 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.505-2010 от 06.09.2010 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.24.505-98 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтяных компонентов в донных отложениях с идентификацией их состава и происхождения

© ГУ ГХИ, 2010

Содержание

1 Область применения ... 1
2 Нормативные ссылки ... 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения ... 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы ... 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства ... 3
4.2 Реактивы и материалы ... 6
5 Метод измерений ... 7
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды ... 8
7 Требования к квалификации операторов ... 9
8 Условия выполнения измерений ... 9
9 Отбор и хранение проб ... 9
10 Подготовка к выполнению измерений ... 10
10.1 Приготовление растворов и реактивов ... 10
10.2 Подготовка посуды ... 12
10.3 Подготовка хроматографической пластинки ... 12
10.4 Подготовка колонки для очистки экстракта от серы ... 12
10.5 Подготовка подвижной фазы ... 13
10.6 Подготовка приборов ... 13
10.7 Приготовление градуировочных растворов для выполнения измерений нефтяных углеводородов ИК-фотометрическим методом ... 13
10.8 Приготовление градуировочных растворов углеводородов, а также смол и асфальтенов для выполнения измерений люминесцентным методом ... 14
10.9 Приготовление раствора смеси углеводородов для выполнения идентификации их состава и происхождения методом газовой хроматографии ... 14
10.10 Установление градуировочной зависимости для выполнения измерений массовой доли углеводородов ИК-фотометрическим методом ... 15
10.11 Установление градуировочных зависимостей для выполнения измерений массовой доли углеводородов, а также смол и асфальтенов люминесцентным методом ... 15
10.12 Контроль стабильности градуировочной характеристики ... 16
11 Выполнение измерений ... 17
11.1 Холостое измерение ... 17
11.2 Экстракция ... 18
11.3 Определение сухого остатка донных отложений ... 19
11.4 Очистка экстракта от содержащих серу соединений ... 19
11.5 Разделение нефтяных компонентов методом тонкослойной хроматографии и элюирование ... 19
12 Идентификация нефтяных и биогенных углеводородов ... 22
12.1. Идентификация с помощью газовой хроматографии ... 22
12.2 Идентификация с помощью спектров люминесценции ... 23
13 Вычисление результатов измерений ... 24
14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории ... 25
14.1 Общие положения ... 25

14.2 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 25
15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 26
Приложение А (обязательное) Методика приготовления аттестованных смесей углеводородов АС1-УВ, АС2-УВ, АС3-УВ для установления градуировочной характеристики приборов и контроля точности измерений массовой доли нефтяных углеводородов в донных отложениях ИК-фотометрическим методом 28
Приложение Б (обязательное) Методика приготовления аттестованных смесей углеводородов АС4-УВ, АС5-УВ и смол и асфальтенов АС1-СА, АС2-СА, АС3-СА для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой доли нефтяных компонентов в донных отложениях люминесцентным методом 34

Введение

Нефть и нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных в глобальном масштабе и опасных веществ, вызывающих тяжелые экологические последствия при загрязнении ими водных объектов.

Основными источниками поступления нефти и нефтепродуктов в водные объекты являются сточные воды предприятий нефтеперерабатывающей, нефтедобывающей, химической, металлургической и других отраслей промышленности; нефтепродукты часто попадают в воду в результате аварий при перевозке их водным путем и в результате интенсивного судоходства, а также с хозяйственно-бытовыми сточными водами.

Нефть и продукты ее переработки представляют собой чрезвычайно сложную, непостоянную и разнообразную смесь компонентов, основными из которых являются углеводороды (алифатические, нафтеновые, ароматические) и окисленные гетероциклические соединения – смолы и асфальтены (смолистые компоненты). Указанные компоненты нефти обладают разными устойчивостью, опасностью для экосистемы и физико-химическими свойствами, определяющими особенности их поведения в водном объекте. Многие компоненты нефти и нефтепродуктов обладают высокой токсичностью, а также проявляют мутагенные и канцерогенные свойства, что губительно сказывается на условиях обитания всего гидробиологического сообщества.

Высокая сорбционная способность основных компонентов нефти, особенности их фракционирования при попадании в водный объект, биологическая устойчивость обусловливают накопление нефтяных компонентов (в первую очередь, полициклических углеводородов и высокомолекулярных гетероциклических соединений смол и асфальтенов), в донных отложениях. Доля сорбированных нефтепродуктов при наличии хронических источников загрязнения может достигать 50 и более процентов от их общей суммы. Последнее свидетельствует о необходимости организации и проведения систематического контроля содержания нефтепродуктов в донных отложениях. При этом необходимо учитывать биогенные углеводороды, содержание которых в отдельных случаях, например, в водных объектах с высокой трофностью, может быть достаточно большим. По этой причине методика количественного определения нефтепродуктов в донных отложениях должна предусматривать идентификацию нефтяных и биогенных углеводородов с помощью критериев различия в их составе и свойствах.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ ДОЛЯ НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ С ИДЕНТИФИКАЦИЕЙ ИХ СОСТАВА И ПРОИСХОЖДЕНИЯ ИК-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ И ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Дата введения - 2010-09-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой доли основных нефтяных компонентов – углеводородов в диапазоне от 0,09 до 0,22 мг/г сухого остатка (далее - с.о.) и смол и асфальтенов в диапазоне от 0,02 до 0,07 мг/г с.о. в пробах донных отложений с идентификацией их состава и происхождения.

Допускается выполнение измерений в донных отложениях с массовой долей углеводородов, а также смол и асфальтенов, превышающей 0,22 мг/г с.о. и 0,07 мг/г с.о. соответственно при разбавлении элюата перед измерением.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ донных отложений водных объектов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.3 и Б.3.

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой доли, X, мг/г с.о.	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/г с.о.	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/ г с.о.	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/ г с.о.	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/г
Углеводороды				
От 0,09 до 0,22 включ.	0,02	0,03	0,02 + 0,06 X	0,05+0,03 ·X
Смолы и асфальтены				
От 0,02 до 0,07 включ.	0,005	0,007	0,006	0,014

При выполнении измерений в пробах с массовой долей углеводородов, а также смол и асфальтенов свыше 0,22 мг/г с.о. и 0,07 мг/г

с.о., соответственно, при разбавлении элюата, показатель точности измерения и доли в исходной пробе рассчитывают по формуле

$$\pm\Delta=(\pm\Delta_1)\cdot\eta; \quad (1)$$

где $\pm\Delta_1$ - показатель точности измерения массовой углеводородов или смол и асфальтенов в разбавленном элюате, рассчитанный по уравнению таблицы 1;

η - степень разбавления.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лаборатории на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Флюориметр лабораторный («Квант-5», «Квант-7») или анализатор жидкости «Флюорат-02».

4.1.2 ИК-спектрофотометр или ИК-фотометр, обеспечивающий измерения при длине волны 3,42 мкм в кюветах с толщиной поглощающего слоя не менее 40 мм (спектрофотометр ИК-40 или фотометр, входящий в комплект анализаторов АН-2, КН-2 или аналогичных приборов).

4.1.3 Хроматограф газовый (Цвет-500, Цвет-800, Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2) с пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

4.1.4 Спектрофлюориметр «Флюорат-02-Панорама».

4.1.5 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

4.1.6 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

4.1.7 Государственный стандартный образец состава раствора нефтепродуктов (смесь гексадекана, изооктана и бензола) в четыреххлористом углероде ГСО 7424-97 (далее - ГСО).

4.1.8 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$-7 шт., 50 $см^3$ - 4 шт. 100 $см^3$ - 1 шт.

4.1.9 Пипетки, градуированные 2 класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 0,5 $см^3$ - 1 шт., 1 $см^3$ - 3 шт., 2 $см^3$ - 2 шт., 5 $см^3$ - 3шт., 10 $см^3$ - 2 шт.

4.1.10 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 $см^3$-3 шт.

4.1.11 Микрошприц МШ-10М вместимостью 10 $мм^3$ по ТУ 2-833-106 - 1 шт.

4.1.12 Микрошприц вместимостью 50-100 $мм^3$, импортный - 1 шт.

4.1.13 Цилиндры мерные исполнения 1,3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ - 4 шт., 1000 $см^3$ - 1 шт.

4.1.14 Цилиндр мерный исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 $см^3$.

4.1.15 Пробирки исполнения 2 с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$-10-15 шт.

4.1.16 Пробирка градуированная исполнения 1 (коническая) по ГОСТ 1770-74.

4.1.17 Стаканы Н исполнение 1, 2, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 10 $см^3$ - 10 шт.; 50 $см^3$ -10 шт.

4.1.18 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-19/9 - 8 шт., СВ 34/12 - 6 шт., СВ 24/10 - 6 шт. .

4.1.19 Воронки делительные ВД исполнения 1, 3, ХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1 $дм^3$ - 4 шт.

4.1.20 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром 25 или 36 мм - 20 шт.

4.1.21 Колонка стеклянная хроматографическая длиной 25 см, внутренним диаметром 1 см или бюретка по ГОСТ 29251-91.

4.1.22 Кварцевая капиллярная колонка с привитой фазой типа OV-1 длиной 50 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной фазы 0,3 мкм.

4.1.23 Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

4.1.24 Роторный испаритель ИР-ШМ.

4.1.25 Осветитель ртутно-кварцевый с лампой ПРК или СВД-120 и светофильтром УФС-6.

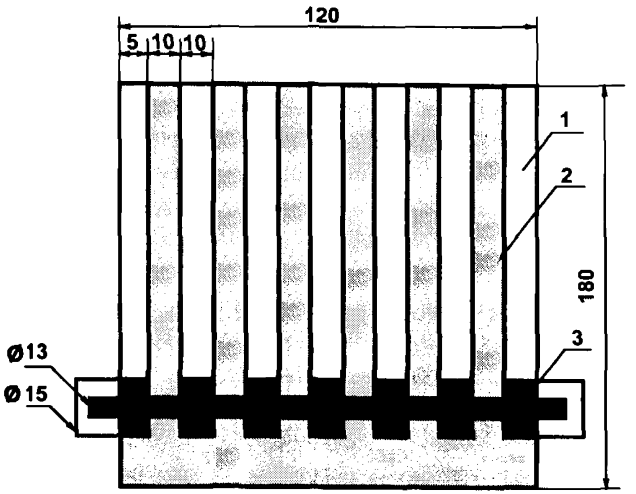
4.1.26 Приспособление для нанесения незакрепленного тонкого слоя оксида алюминия (см. рисунок 1).

4.1.27 Камера для хроматографирования или сосуды из стекла прямоугольной формы с размерами стенок: длина от 21 до 24 см, ширина от 19 до 21 см, и высота стенок от 6 до 10 см, с притертой крышкой.

4.1.28 Пластинки стеклянные размером 12 × 18 см - 3 шт.

4.1.29 Капилляры стеклянные с внутренним диаметром 0,2-0,3 мм - 6 шт.

4.1.30 Стеклянные палочки длиной 12-15 см - 6 шт.



1 – хроматографическая пластинка; 2 – тонкий слой оксида алюминия; 3 – валик

Рисунок 1 – Приспособление для нанесения тонкого слоя оксида алюминия

4.1.31 Чашка выпарительная № 3 по ГОСТ 9147-80 вместимостью 100 $см^3$.

4.1.32 Установка из стекла для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 взаимозаменяемым конусом 29/32, ТС, вместимостью 1 $дм^3$, елочный дефлегматор длиной не менее 350 мм со взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1

длиной не менее 30 см с взаимозаменяемыми конусами 14/23, аллонж АИ -14/23) по ГОСТ 25336-82, термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С и ценой деления не более 0,5 °С.

4.1.33 Флаконы стеклянные с притертыми пробками для хранения растворов вместимостью 50 $см^3$ и 100 $см^3$.

4.1.34 Посуда стеклянная с притертыми корковыми или пластиковыми пробками, обернутыми алюминиевой фольгой и двойным слоем тефлоновой пленки для хранения донных проб вместимостью 50 $см^3$.

4.1.35 Склянки темного стекла для хранения растворителей вместимостью 1 $дм^3$.

4.1.36 Эксикатор по ГОСТ 25336-82.

4.1.37 Сито с диаметром отверстий 0,10 мм, 25 мм.

4.1.38 28 Скальпель по ГОСТ 21240-89.

4.1.39 Шпатель металлический.

4.1.40 Дночерпатель (стратификационный или трубчатый шланговый или шланговый ГР-91 или гидрохимический ДТ-3 или трубка ГОИН ТГ-1/ТГ-1,5) или батометр универсальный БУ-5.

4.1.41 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.42 Печь муфельная по ТУ 79 РСФСР 337-82.

4.1.43 Центрифуга настольная ОПн-3 с ротором-крестовиной по ТУ 5.375-4260-76 или аналогичного типа со скоростью вращения до 3000 об/мин

4.1.44 Аппарат для встряхивания АВУ-6с по ТУ64-1-2451-78.

4.1.44 Мешалка магнитная ПЭ-6100 по ТУ 4321-009-230 509663 - 98.

4.1.45 Электроплитка с регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919-83.

4.1.46 Холодильник бытовой.

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Изооктан для хроматографии по ТУ 6-09-921-76, х.ч.; бензол по ТУ 6-09-0779-76, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Пристан (2,6,10,14-тетраметилпентадекан), импортный.

4.2.3 Фитан (2,6,10,14-тетраметилгексадекан), импортный

4.2.4 н-Алканы C_{15} – C_{17}: пентадекан по ТУ 6-09-3689-74, ч.; гексадекан по ТУ 6-09-3659-74, ч.; гептадекан, импортный; C_{24} – C_{32}: тетракозан по ТУ 6-09-16-961-75, ч.; пентакозан, импортный; гексакозан по ТУ 6-09-3660-74, ч.; гептакозан, импортный; октакозан, импортный; нонакозан, импортный; триаконтан, импортный; гентриаконтан, импортный; дотриаконтан, импортный.

4.2.5 Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74, х.ч., или ТУ 6-09-3219-84, ос.ч.

4.2.6 Хлороформ (трихлорметан) по ГОСТ 20015-88, очищенный

4.2.7 н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 6-09-06-657-75, х.ч. или ос.ч.

4.2.8 Натрий сернокислый, безводный (натрия сульфат) по ГОСТ 4166-76, ч.

4.2.9 Оксид алюминия для хроматографии по ТУ 6-09-3916-75 или оксид алюминия активный по ГОСТ 8136-85, ч.д.а.

4.2.10 Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

4.2.11 Медь по ГОСТ 859-2001, ч. или оксид меди по ГОСТ 16539-79, ч.д.а.

4.2.12 Кислота уксусная, ледяная по ГОСТ 61-75, ч.д.а.

4.2.13 Кислота серная по ГОСТ 4204-77 , ч.д.а.

4.2.14 Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, х.ч.

4.2.15 Фильтры бумажные обеззоленные «красная лента» по ТУ 6-09-1678-86, промытые четыреххлористым углеродом.

4.2.16 Вата медицинская по ГОСТ 5556-81, промытая четыреххлористым углеродом.

4.2.17 Стеклоткань или стекловата, ГОСТ 10146-74, промытая ацетоном и хлороформом.

4.2.18 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Примечание - Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой доли нефтяных компонентов ИК - фотометрическим и люминесцентным методами основано на извлечении их из донных отложений экстракцией ацетоном и хлороформом, концентрировании и хроматографическом разделении экстракта

в тонком слое оксида алюминия в системе подвижных растворителей гексан - четыреххлористый углерод - ледяная уксусная кислота. Компоненты нефтепродуктов элюируют из соответствующих зон оксида алюминия на пластинке и в элюатах количественно определяют углеводороды по интенсивности поглощения С-Н связей метиленовых (-CH_2-) и метильных (-CH_3-) групп в инфракрасной области спектра (λ=2926 $см^{-1}$ или 3,42 мкм), смолы и асфальтены - по интенсивности люминесценции ($\lambda_{возб}$=450 - 480 нм, $\lambda_{люм}$= 520 - 540 нм).

При повышенном содержании в донных отложений тяжелых ароматических соединений предусмотрено выполнение измерений массовой доли углеводородов по интенсивности люминесценции элюатов ($\lambda_{возб}$= 390 нм, $\lambda_{люм}$= 480нм).

Для идентификации происхождения нефтяных компонентов применяют газовую хроматографию и спектрофлуориметрию, используя в качестве критериев различия в величинах соотношений между разными углеводородами на хроматограмме и в спектрах люминесценции, максимум которых для нефтяных компонентов находится при 520 - 540 нм, для биогенных - 600 - 680 нм.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой доли нефтяных компонентов в пробах донных отложений соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм человека вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 2-му, 3-му, 4-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

6.5 Оператор, выполняющий измерения на хроматографе должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием, сжатыми и горючими газами.

6.6 Сливы растворителей (гексана, хлороформа и четыреххлористого углерода), а также неиспользованные растворы нефтяных компонентов запрещается выливать в канализацию. Их собирают в спе-

циальную посуду и утилизируют в соответствии с действующими правилами.

6.7 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 3 лет, освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22±5) °С ;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01, ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592 дночерпателем, стратиметром или колонками (трубками) различных конструкций. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Отобранные пробы помещают в стеклянную посуду, которая закрывается притертыми стеклянными или корковыми или пластиковыми (не резиновыми!) пробками, обернутыми алюминиевой фольгой и двойным слоем тонкой тефлоновой пленки. Масса отобранной пробы зависит от концентрации нефтепродуктов в донных отложениях и должна составлять не менее 10г.

Экстракция пробы должна быть выполнена в течение 7 сут. после отбора при условии хранения пробы при температуре не более 8 °С. В замороженном состоянии (от минус 15° до минус 20 °С) допускается хранение проб в течение 2 месяцев. Перед началом работы замороз-

женные пробы следует разморозить и довести до комнатной температуры. Экстракты из донных отложений хранят в стеклянной посуде с притертыми пробками в холодильнике не больше 3 месяцев.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Оксид алюминия

Оксид алюминия просеивают через сито с размером отверстий 0,1 мм, используя фракцию прошедшую через сито, и прокаливают при 600 ^{0}С в течение 4 ч. Хранят в колбе с притертой пробкой, помещенной в эксикатор, 1 мес.

10.1.2 Углерод четыреххлористый

Проверяют чистоту каждой партии четыреххлористого углерода, выполняя измерение концентрации соединений, поглощающих в ИК-области или люминесцирующих в УФ-свете в соответствии с 11.1 и 11.2, используя для сравнения очищенный четыреххлористый углерод. Если содержание этих соединений превышает 0,004 мг/см^3, выполняют очистку четыреххлористого углерода следующим образом.

В делительную воронку вместимостью 1 дм^3 помещают 0,4 дм^3 четыреххлористого углерода, добавляют 0,5 дм^3 дистиллированной воды и встряхивают в течение 1 мин. Слой четыреххлористого углерода сливают в колбу. Процедуру повторяют с новой порцией дистиллированной воды.

К промытому четыреххлористому углероду добавляют около 10 г безводного сульфата натрия (см.10.1.5) и, периодически перемешивая, выдерживают 10 -15 мин. Обезвоженный четыреххлористый углерод декантируют в перегонную колбу и перегоняют, собирая отдельно первые 50-60 см^3, основную фракцию ($t_{кип}$ = 76,7 °С. - 76,8 °С) и оставляя в перегонной колбе около 50 см^3 четыреххлористого углерода. Хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой до повышения значения холостого опыта.

10.1.3 Хлороформ

Проверяют чистоту каждой партии хлороформа на содержание соединений, люминесцирующих в УФ-свете или поглощающих в ИК-области по величине холостого опыта, как описано в 11.1. Если концентрация этих соединений превышает 0,002 мг/см^3, выполняют перегонку хлороформа, отбирая фракцию с температурой кипения

61,2 °С. Хранят в склянке из темного стекла и в темном месте не более 1 мес.

10.1.4 гексан

Проверяют каждую новую партию гексана введением в хроматограф соответствующей аликвоты. Наличие на хроматограмме пиков посторонних веществ указывает на необходимость очистки. Собирают установку для перегонки из стекла и перегоняют всю партию гексана, отбрасывая первые 50-60 $см^3$ и отбирая фракцию с температурой кипения 68,8-68,9 °С. При необходимости проводят повторную перегонку. Если при первой перегонке уменьшения высот пиков загрязняющих веществ не произошло, следует использовать другую партию гексана.

10.1.5 Сульфат натрия (безводный)

Для удаления органических примесей сульфат натрия прокаливают при 400 °С в течение 8 ч. Хранят в эксикаторе 1 мес.

10.1.6 Ацетон

Проверяют чистоту каждой партии ацетона на содержание соединений, люминесцирующих в УФ-свете или поглощающих в ИК-области по величине холостого опыта, как описано в 11.1. При недостаточной чистоте ацетон перегоняют, отбирая фракцию с $t_{кип}$ = 56,2 °С. Хранят в склянке из темного стекла не более месяца.

10.1.7 Раствор азотной кислоты, 1:3

Растворяют 50 $см^3$ концентрированной азотной кислоты при перемешивании в 150 $см^3$ дистиллированной воды.

10.1.8 Медь металлическая активированная, опилки или крупка

Опилки получают, обрабатывая слиток меди напильником или ножовкой по металлу. Изменяя силу нажима на напильник или ножовку, добиваются того, чтобы размер крупинок меди составлял 0,1-0,5 мм. Предназначенные для получения медных опилок напильник или полотно ножовки должны быть обезжирены промыванием последовательно ацетоном и хлороформом.

Медную крупку можно получить, восстанавливая оксид меди в течение 4 ч водородом до металлической меди в стеклянной трубке, присоединенной к испарителю хроматографа при температуре хроматографа 250 °С и расходе водорода 100 $см^3$/мин.

Полученные медные опилки или медную крупку помещают в бюкс и активируют обработкой раствором азотной кислоты (10.1.7) в течение 20-30 с. После этого опилки или крупку промывают дистиллированной водой 5 раз и затем 5 раз ацетоном. После ацетона мед-

ные опилки или крупку промывают 2-3 раза гексаном. Хранят активированные медные опилки или крупку в бюксе под слоем гексана 2 сут., после чего необходимо провести повторное активирование. Наиболее целесообразно активировать такое количество меди, которое необходимо на 1 день работы.

Свежевосстановленная медная крупка дополнительной активации не требует.

10.2 Подготовка посуды

Посуду, используемую для приготовления растворов и выполнения измерений массовой доли нефтяных компонентов в донных отложениях, промывают концентрированной серной кислотой, затем отмывают водопроводной водой и ополаскивают дистиллированной водой. Кислоту используют многократно.

Для проверки чистоты посуды на присутствие люминесцирующих примесей или примесей, поглощающих в ИК-области, ее ополаскивают небольшими объемами хлороформа или четыреххлористого углерода (5-10 $см^3$) и измеряют люминесценцию или ИК-поглощение смыва. Концентрация люминесцирующих или поглощающих в ИК-области примесей при определении углеводородов должна быть менее 0,004 $мг/см^3$, а смол и асфальтенов – 0,002 $мг/см^3$.

10.3 Подготовка хроматографической пластинки

На чисто вымытую стеклянную пластинку насыпают немного оксида алюминия и с помощью специального приспособления - валика (см. рисунок 1), проводят 6 полос шириной 10 мм. Толщина слоя оксида алюминия должна составлять 1 мм.

Избыток оксида алюминия между полосами и по краям пластинки счищают скальпелем.

10.4 Подготовка колонки для очистки экстракта от серы

Помещают 10 г металлической активированной меди (см. 10.1.8) в хроматографическую колонку, предварительно промытую хлороформом. В качестве колонки можно использовать укороченную бюретку с краном вместимостью 25 $см^3$, в которую помещают комочек

чистой стекловаты или распушенной стеклоткани, а затем активированную медь.

10.5 Подготовка подвижной фазы

В мерный цилиндр с притертой пробкой вместимостью 50 $см^3$ добавляют 35 $см^3$ гексана, 15 $см^3$ четыреххлористого углерода, 1 $см^3$ ледяной уксусной кислоты и перемешивают. Смесь готовят перед использованием.

10.6 Подготовка приборов

Включение, вывод на режим и настройку ИК-фотометра, флюориметра, спектрофлюориметра, газового хроматографа осуществляют в соответствии с руководствами по их эксплуатации.

10.7 Приготовление градуировочных растворов для выполнения измерений нефтяных углеводородов ИК-фотометрическим методом

10.7.1 Градуировочный раствор углеводородов для выполнения измерений ИК-фотометрическим методом готовят из ГСО с концентрацией смеси углеводородов 50,0 $мг/см^3$. Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 1,0 $см^3$ образца с помощью чистой сухой пипетки вместимостью 1 $см^3$ и переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Доводят объем в колбе до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают. Массовая концентрация углеводородов в полученном растворе составляет 1,0 $мг/см^3$. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией углеводородов 0,10 $мг/см^3$ отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 $см^3$ раствора с массовой концентрацией 1,0 $мг/см^3$, помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Доводят объем в колбе до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают.

При хранении в плотно закрытой посуде в холодильнике растворы устойчивы в течение 3 и 1 месяца соответственно.

10.7.2 При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор смеси углеводородов (гексадекана, изооктана, бензо-

ла). Методика приготовления аттестованной смеси приведена в приложении А.

10.8 Приготовление градуировочных растворов углеводородов, а также смол и асфальтенов для выполнения измерений люминесцентным методом

Градуировочные растворы готовят на основе аттестованной смеси компонентов нефтепродуктов, приготовление которой приведено в приложении Б.

10.9 Приготовление раствора смеси углеводородов для выполнения идентификации их состава и происхождения методом газовой хроматографии

10.9.1 Для приготовления основных растворов углеводородов отвешивают в бюксах по 100 мг пристана (Pr), фитана (Ph), и каждого из н-алканов. Приливают в каждый бюкс 5 $см^3$ гексана. Перемешивают тонкой стеклянной палочкой и переносят полученный раствор осторожно по палочке через воронку в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, ополаскивают каждый бюкс дважды по 5 $см^3$ гексана, переносят его в ту же колбу и доводят объем раствора до метки на колбе гексаном и перемешивают. Полученным растворам приписывают массовую концентрацию углеводородов 2,00 $мг/см^3$. Растворы хранят в холодильнике в плотно закрытых склянках с притертыми или завинчивающимися пробками с тефлоновыми прокладками. В герметичных флаконах растворы можно хранить до года.

10.9.2 Для приготовления рабочего градуировочного раствора смеси углеводородов градуированной пипеткой вместимостью 1 $см^3$ отбирают по 1,0 $см^3$ основного раствора каждого из углеводородов с концентрацией 2,00 $мг/см^3$, помещают их в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят до метки гексаном и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию каждого углеводорода 0,040 $мг/см^3$. Раствор хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке с притертой или завинчивающейся пробкой 1 месяц.

10.10 Установление градуировочной зависимости для выполнения измерений массовой доли углеводородов ИК-фотометрическим методом

Для приготовления градуировочных образцов градуированными пипетками вместимостью 5 $см^3$ и 10 $см^3$ отбирают 1,0; 2,5; 5,0; 10; 15 $см^3$ градуировочного раствора с концентрацией 0,100 $мг/см^3$ и переносят в мерные колбы вместимостью 25 $см^3$. Доводят объем в колбах до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают. Массовая концентрация углеводородов в полученных образцах составляет 0,004; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060 $мг/см^3$. В качестве последнего градуировочного образца используют градуировочный раствор с концентрацией 0,100 $мг/см^3$.

Установление градуировочной зависимости (градуировку измерительного прибора) осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации применяемого ИК-фотометра с использованием одного или нескольких градуировочных образцов, приготовление которых описано выше.

Установление градуировочной зависимости проводят при замене измерительного прибора либо при использовании новой партии четыреххлористого углерода.

10.11 Установление градуировочных зависимостей для выполнения измерений массовой доли углеводородов, а также смол и асфальтенов люминесцентным методом

Для приготовления градуировочных образцов с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой отбирают 5,0 $см^3$ аттестованной смеси АС5-УВ или градуировочного раствора, полученного ее разбавлением (см. приложение Б), и переносят в градуированную пробирку с притертой пробкой вместимостью 10 $см^3$. Добавляют четыреххлористый углерод до объема 10 $см^3$ и перемешивают. Далее последовательным разбавлением готовят еще 4-5 образцов таким образом, чтобы наименьшая концентрация углеводородов составляла 0,004 $мг/см^3$.

Измерения интенсивности люминесценции для установления градуировочной зависимости проводят по 5-6 точкам (разбавлениям), начиная от верхней точки. За результат принимают среднее из 3-х

измерений для каждого раствора. Градуировочную зависимость интенсивности люминесценции от концентрации углеводородов рассчитывают методом наименьших квадратов.

Аналогичным образом готовят градуировочные образцы смол и асфальтенов, используя в качестве растворителя хлороформ. Минимальная концентрация в образце должна быть 0,002 мг/см^3.

Измеряют интенсивность люминесценции градуировочных образцов и устанавливают градуировочную зависимость для смол и асфальтенов методом наименьших квадратов.

Установление градуировочных зависимостей выполняется не реже 2 раз в год.

10.12 Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.12.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят 1-2 раза в месяц. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочных зависимостей по 10.10 и 10.11 (не менее 3 образцов для каждой градуировочной зависимости). Допускается проводить контроль стабильности одной градуировочной зависимости, если другие зависимости не используются для расчета результатов анализа проб за контролируемый период.

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении условия

$$\left| X_г - C_г \right| \le d, \qquad (2)$$

где $X_г$ – результат контрольного измерения массовой концентрации нефтяных компонентов в градуировочном растворе, мг/см^3;

$C_г$ – приписанное значение массовой концентрации нефтяных компонентов в градуировочном растворе, мг/см^3;

d – допускаемые расхождения, мг/см^3 (см.таблицу 2).

10.12.2 Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение этого раствора для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерения. Если

градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (2), устанавливают новую градировочную зависимость.

Таблица 2 - Допускаемые расхождения между измеренным и приписанным значениями массовой концентрации нефтяных компонентов в градуировочных образцах

Наименование компонента	Массовая концентрация нефтяных компонентов в образцах С, мг/см^3	Допускаемое расхождение d, мг/см^3
Углеводороды	0,005	0,003
	0,010	0,003
	0,020	0,003
	0,040	0,006
	0,060	0,009
	0,100	0,0015
Смолы и асфальтены	0,0010	0,0007
	0,0025	0,0007
	0,0050	0,0007
	0,0100	0,0010
	0,0150	0,0015
	0,0300	0,0030

10.12.3 При выполнении условия (2) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации нефтяных компонентов в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

11 Выполнение измерений

11.1 Холостое измерение

Измерение массовой доли нефтяных компонентов в холостой пробе выполняют одновременно с анализом серии проб. Для этого берут смесь 20 см^3 хлороформа и 20 см^3 ацетона, упаривают ее в вытяжном шкафу и далее обрабатывают холостую пробу как описано в 11.5-11.6. Результат холостого измерения вычитают из результата анализа пробы. При высокой величине холостого определения (пре-

вышающей минимально определяемую массовую долю углеводородов, а также смол и асфальтенов) необходимо повторно провести холостой опыт и путём поочередного исключения одного из реактивов установить, какой из них загрязнён, провести его очистку или заменить этим же реактивом, но из другой партии.

Проверяют на чистоту также другие используемые материалы, посуду и, в случае необходимости, устраняют причину загрязнения.

Если предполагается проведение идентификации нефтяных и биогенных углеводородов с помощью газовой хроматографии, следует провести холостое измерение. для проверки чистоты или учета содержания углеводородов в используемых растворителях.

Для выполнения холостого измерения берут те же объемы растворителей, которые используются для обработки одной пробы донных отложений и проводят последовательно все операции по обработке пробы и газохроматографическому измерению (11.5; 11.6; 12.1).

11.2 Экстракция

Донные отложения в стеклянной таре тщательно перемешивают шпателем. Навеску от 1 до 5 г донных отложений (содержащих не менее 0,1 мг нефтепродуктов) отвешивают на лабораторных весах среднего класса точности в бюксе СВ 34/12 вместимостью 50 $см^3$. Добавляют к навеске небольшими порциями (по 0,5 – 1 г) сульфат натрия, постоянно перемешивая донные отложения, осторожно разбивая образующиеся комочки стеклянной палочкой, до практически полного осушения пробы. Приливают в бюкс 10 $см^3$ ацетона, тщательно перемешивают палочкой и экстрагируют в течение 10 мин, используя магнитную мешалку. Стеклянную палочку на время экстракции помещают в пробирку. По окончании экстракции смесь оставляют на 10-15 мин до полного оседания взвешенных частиц, после чего экстракт сливают, при помощи той же стеклянной палочки, через бумажный фильтр, предварительно промытый четыреххлористым углеродом, в стаканчик вместимостью 50 $см^3$. Затем пробу донных отложений аналогичным образом последовательно экстрагируют еще 10 $см^3$ ацетона и дважды по 10 $см^3$ хлороформом, ополаскивая хлороформом стенки бюкса. При необходимости экстракцию хлороформом проводят 4-5 раз до получения неокрашенного экстракта.

11.3 Определение сухого остатка донных отложений

Для расчета содержания нефтепродуктов на 1 г сухих донных отложений необходимо проводить определение массовой доли сухого остатка.

Для этого одновременно со взятием пробы в другой небольшой бюкс берут навеску той же пробы донных отложений в количестве 1-2 г., высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 110 °С.

11.4 Очистка экстракта от содержащих серу соединений

Объединенный ацетоново-хлороформный экстракт очищают от серы, несколько раз пропуская его через колонку с металлической активированной медью (см. 10.4) со скоростью 0,3 $см^3$/мин. Очистку экстракта считают законченной после прекращения почернения активированной меди в колонке. Очищенный от серы экстракт переносят в стаканчик вместимостью 50 $см^3$. При невысоком содержании серосодержащих соединений допустимо очистку проводить, добавляя медь в стакан с экстрактом небольшими порциями до прекращения почернения очередной порции меди. После этого экстракт фильтруют через бумажный фильтр в другой стакан вместимостью 50 $см^3$.

11.5 Разделение нефтяных компонентов методом тонкослойной хроматографии и элюирование

Экстракт в стакане вместимостью 50 $см^3$ оставляют в вытяжном шкафу при комнатной температуре для упаривания. После уменьшения объема экстракта примерно до 2 $см^3$ количественно переносят его в стаканчик вместимостью 5-10 $см^3$, обмывая стенки 0,5 $см^3$ четыреххлористого углерода или хлороформа, и оставляют до полного упаривания. Остаток растворяют в 0,2 $см^3$ хлороформа или четыреххлористого углерода, ополаскивая стенки стаканчика.

Подвижную фазу, подготовленную в соответствии с 10.5, наливают в хроматографическую камеру не менее, чем за 10 мин до начала хроматографирования и оставляют для насыщения камеры парами подвижной фазы.

Сконцентрированную пробу с помощью капилляра малыми порциями (по 0,01-0,02 $см^3$) наносят на полосу с оксидом алюминия на расстоянии 6-7 мм от края хроматографической пластинки в виде пятна диаметром не более 2 мм. Пластинку помещают в хроматографическую камеру под углом приблизительно 20° - 30°.

Через 3-5 мин, когда фронт подвижной фазы достигнет верхнего края оксида алюминия, пластинку вынимают, и, после испарения растворителя (через 5 –10 мин), облучают ультрафиолетовым светом (не более 10 с). Отмечают скальпелем хроматографические зоны углеводородов (R_f=0,8-1,0), смол (R_f=0,4-0,5) и асфальтенов (R_f=0), люминесцирующие соответственно голубым, желтым и коричневым цветами.

Примечание - Часто наблюдается ярко люминесцирующая зеленовато-голубым и голубым цветами хроматографическая зона полициклических ароматических углеводородов, имеющая величину R_f равную 0,55-0,75. При отсутствии нефтяного загрязнения в зонах смол и асфальтенов обычно наблюдается красная и молочно-голубая люминесценция, присущая хлорофиллу и другим растительным пигментам, являющимся источником биогенных углеводородов.

Отмеченные участки оксида алюминия с помощью скальпеля счищают в воронки с бумажными фильтрами или ватой. Смолы и асфальтены счищают в одну воронку. С помощью градуированной пипетки вместимостью 5 $см^3$ элюируют углеводороды с оксида алюминия небольшими (по 2 - 2,5 $см^3$) порциями четыреххлористого углерода в градуированные пробирки с притертыми пробками вместимостью 10 $см^3$. Аналогичным образом элюируют хлороформом смолы и асфальтены. Окончательные объемы элюатов углеводородов, а также смол и асфальтенов доводят в пробирках соответствующими растворителями до 10 $см^3$.

1.6 Измерение массовой концентрации углеводородов в элюате

11.6.1 Для измерения массовой концентрации углеводородов в элюате ИК-фотометрическим методом помещают элюат углеводородов в кювету ИК-фотометра и производят измерение концентрации углеводородов в соответствии с инструкцией по эксплуатации конкретного прибора.

Если оптическая плотность элюата и соответственно массовая концентрация углеводородов в нем выходит за пределы диапазона, в

котором проводилась градуировка, разбавляют элюат и повторяют измерение. Разбавление следует проводить таким образом, чтобы массовая концентрации углеводородов в элюате после его разбавления находилась в пределах от 0,05 до 0,1 мг/см^3.

11.6.2 Интенсивность люминесценции элюатов углеводородов измеряют на флюориметре. При использовании прибора типа «Квант» устанавливают светофильтры : в канал возбуждения – УФС 6 + НС 7, в канал регистрации - СС 15 + ЖС 12 . При работе на приборе «Флюорат – 02» используются следующие светофильтры: в канале возбуждения № 13, в канале регистрации - №15.

Интенсивность люминесценции элюатов смол и асфальтенов при работе на приборе типа «Квант» измеряют со светофильтрами в канале возбуждения – СС 15+ ЖС 12, в канале регистрации - СЗС 8 + ЖС 18. При работе на анализаторе жидкости «Флюорат – 02» используются следующие светофильтры: в канале возбуждения № 15, в канале регистрации - № 14.

Если измеренная интенсивность люминесценции превышает интенсивность люминесценции, соответствующую верхней точке градуировочной зависимости, элюат разбавляют таким образом, чтобы после разбавления массовая концентрация углеводородов или смол и асфальтенов соответствовала верхней половине градуировочной зависимости, и повторяют измерение.

Если в растворе, интенсивно флюоресцирующем при облучении УФ-светом (11.5), рассчитанные массовые концентрации углеводородов или смол и асфальтенов получаются низкими, следует проверить возможность гашения люминесценции из-за слишком высоких массовых концентраций углеводородов или смол и асфальтенов. Для этого следует разбавить элюат в 2 - 4 раза и снова провести измерение. Если при этом массовые концентрации углеводородов или смол и асфальтенов уменьшаются соответственно степени разбавления, за результат принимают первую величину. При увеличении массовой концентрации или уменьшении, но не соразмерно степени разбавления, проводят разбавление элюата и повторное измерение до тех пор, пока уменьшение массовых концентраций углеводородов или смол и асфальтенов при очередном разбавлении будет соответствовать степени разбавления. За результат при этом принимают массовую концентрацию углеводородов или смол и асфальтенов, полученную при предпоследнем разбавлении.

12 Идентификация нефтяных и биогенных углеводородов

12.1. Идентификация с помощью газовой хроматографии

12.1.1 В случае необходимости после выполнения измерений массовых концентраций углеводородов или смол и асфальтенов в элюатах и вычисления результатов, проводят идентификацию происхождения углеводородов и выделение их антропогенной составляющей с использованием газовой хроматографии и спектрофлуориметрии.

12.1.2 При выполнении газохроматографических измерений в качестве газа-носителя используют водород, на входе в газохроматографическую колонку устанавливают давление 1 атм.; деление потока газа-носителя 1:10, температуру детектора – 320 °С.

Задают следующую температурную программу термостата колонок хроматографа:

- начальная температура – 50 °С;
- конечная температура – 300 °С;
- длительность начальной изотермы – 2 мин.;
- длительность конечной изотермы – 2 мин.;
- скорость программирования – 10 °С/мин.

12.1.3 Для определения времен удерживания компонентов смеси углеводородов с помощью микрошприца вводят в испаритель газового хроматографа 2 мм^3 рабочего раствора смеси углеводородов и записывают хроматограмму 4-5 раз. Рассчитывают средние значения времен удерживания.

Элюаты углеводородов в четыреххлористом углероде упаривают в стаканчике вместимостью 10 см^3. Остаток растворяют в 0,05 см^3 гексана. С помощью микрошприца вместимостью 10 мм^3 отбирают 2 мм^3 элюата, вводят его в испаритель хроматографа и записывают хроматограмму пробы.

На основании полученных значений времен выхода углеводородов при хроматографировании рабочего раствора смеси углеводородов, проводят идентификацию и расчет площадей пиков (или массовых концентраций) соответствующих углеводородов в элюате пробы донных отложений. Далее рассчитывают следующие отношения:

- отношение площадей пиков (массовых концентраций) пристана и фитана Pr/Pf;

- отношение площадей пиков (массовых концентраций) гептадекана и пристана C_{17}/Pr ;

- отношение площадей пиков (массовых концентраций) пентадекана и гексадекана C_{15}/C_{16} ;

- отношение суммы площадей пиков (массовых концентраций) углеводородов с нечетным числом атомов углерода к сумме площадей пиков (массовых концентраций) четных углеводородов CPI. Величину CPI рассчитывают по формуле:

$$CPI=\frac{1}{2}\cdot\left(\frac{\sum S_{\tilde{N}25-31}}{\sum S_{C26-32}}+\frac{\sum S_{C25-31}}{\sum S_{C24-30}}\right), \qquad (3)$$

где $\sum S_{C25-31}$ – сумма площадей пиков (массовых концентраций) углеводородов с нечетным числом атомов углерода в диапазоне от 25 до 31;

$\sum S_{C24-30}$ – сумма площадей пиков (массовых концентраций) углеводородов с четным числом атомов углерода в диапазоне от 24 до 30;

$\sum S_{C26-32}$ – сумма площадей пиков (массовых концентраций) углеводородов с четным числом атомов углерода в диапазоне от 26 до 32.

В случае преобладания биогенных углеводородов величины отношений Pr/Pf; C_{15}/C_{16}, CPI больше 1, а C_{17}/Pr - меньше 1.

12.2 Идентификация с помощью спектров люминесценции

Элюаты смол и асфальтенов в хлороформе помещают в кювету спектро-флуориметра и снимают спектры люминесценции в диапазоне длин волн 480-720 нм ($\lambda_{возб}$= 450-480 нм).

По наличию пиков, максимумы которых находятся в области $\lambda_{люм.}$= 520-550 нм, судят о нефтяном загрязнении исследуемых донных отложений. Наличие интенсивного пика, максимум которого находится при $\lambda_{люм}$ = 680 нм, свидетельствует о присутствии хлорофилла и, следовательно, биогенной природе углеводородов, содержащихся в исследуемых донных отложениях. Наличие пиков, максимумы которых находятся при $\lambda_{люм}$ = 520-560 и 600-680 нм, свидетельствует о смешанном происхождении углеводородов в донных отложениях. По соотношению площадей (или высот) пиков при этих длинах

волн можно судить о доле антропогенной и биогенной составляющей углеводородов.

13 Вычисление результатов измерений

13.1 Массовую долю углеводородов или смол и асфальтенов в анализируемой пробе донных отложений X, мг/г с.о., находят по формуле

$$X = \frac{(C - C_0) \cdot V \cdot m_1}{m_2 \cdot m} \qquad (4)$$

где C - массовая концентрация углеводородов или смол и асфальтенов в элюате пробы, найденная по показаниям прибора или градуировочной зависимости, мг/см^3 (если прибор показывает результат в мг/дм^3, в формулу следует подставить результат, деленный на 1000);

C_0- массовая концентрация углеводородов или смол и асфальтенов в элюате холостого определения, мг/см^3;

V - объем элюата, см^3;

m - масса навески донных отложений, взятой для определения содержания нефтепродуктов, г;

m_1 - масса навески донных отложений, взятой для определения сухого остатка, г;

m_2 - масса сухого остатка донных отложений, г.

Если проводилось разбавление элюата, полученный результат следует умножить на степень разбавления η.

13.2 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13.3 Результат измерений массовой доли углеводородов или смол и асфальтенов в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/г с.о.} \qquad (5)$$

где ±Δ - границы характеристики погрешности измерений массовой доли углеводородов или смол и асфальтенов, мг/г с.о., (см. таблицу 1).

13.4 Численные значения результата измерений должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности; последние не должны содержать более двух значащих цифр.

13.5 Допустимо представлять результат в виде:

$$X \pm \Delta_л \quad (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (6)$$

где $\pm \Delta_л$ - границы погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

14.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности).

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

14.2 Алгоритм контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

14.2.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К. Для этого в два чистых бюкса помещают одинаковые навески донных отложений.

В один из бюксов вводят добавку градуировочного раствора смеси углеводородов, приготовленную в ацетоне, и тщательно перемешивают палочкой. Одновременно выполняют измерение массовой концентрации нефтяных компонентов в обоих бюксах согласно 11.

14.2.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/г с.о., рассчитывают по формуле

$$К_к = | X' - X - C |, \quad (7)$$

где X' - результат контрольного измерения массовой доли нефтяных компонентов в пробе с известной добавкой, мг/г с.о.;

X - результат контрольного измерения массовой доли нефтяных компонентов в пробе без добавки мг/г с.о.;

C - величина добавки, мг/г с.о.

14.2.3 Норматив контроля погрешности К, мг/г с.о., рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta^2_{л_{X'}} + \Delta^2_{л_X}}, \quad (8)$$

где $\Delta_{л_{X'}}$ и $\Delta_{л_X}$ - значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой доле нефтяных компонентов в пробе с добавкой и рабочей пробе, мг/г с.о.

При превышении норматива повторяют измерение с использованием другой пробы. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их

общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R. \quad (9)$$

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5) или МИ 2881.

14.3 Проверку приемлемости проводят при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(обязательное)

Методика приготовления аттестованных смесей углеводородов АС1-УВ, АС2-УВ, АС3-УВ для установления градуировочной характеристики приборов и контроля точности измерений массовой доли нефтяных углеводородов в донных отложениях ИК-фотометрическим методом

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных смесей углеводородов, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов массовой доли нефтяных углеводородов в донных отложениях ИК-фотометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных смесей приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов углеводородов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора		
	АС1-УВ	АС2-УВ	АС3-УВ
Аттестованное значение массовых концентраций углеводородов, мг/см^3	10,00	1,000	0,1000
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации углеводородов (Р=0,95), мг/см^3	0,270	0,028	0,0028

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

А.3.2 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ - 2 шт., 100 $см^3$ - 1 шт.

А.3.3 Пипетки градуированные 2 класса точности исполнения 1,2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1,0 $см^3$ - 1 шт., 2,0 $см^3$ - 1 шт., 10,0 $см^3$ - 1 шт.

А 3.4 Пипетки с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5,0 $см^3$ - 2 шт.

А.3.5 Пробирка исполнения 2 с притертой стеклянной пробкой по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$

А.3.6 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ - 19/9 по ГОСТ 25336-82 .

А.3.7 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм.

А.3.8 Шпатель металлический.

А.3.9 Стеклянная палочка

А.3.10 Шкаф сушильный общелабораторного назначения

А.3.11 Углерод четыреххлористый, предварительно проверенный на содержание примесей (или соединений) поглощающих в ИК-области или люминесцирующих в УФ-свете.

А.3.12 Изооктан для хроматографии по ТУ 6-09-921-76, х.ч.

А.3.13 н-Гексадекан по ТУ 6-09-3659-74, ч.

А.3.14 Бензол по ТУ 6-090779-76, х.ч.

А.4 Процедура приготовления аттестованных смесей углеводородов

А.4.1 Приготовление аттестованной смеси АС1-УВ

Отбирают 1,36 $см^3$ изооктана,1,20 $см^3$ н-гексадекана, и 0,70 $см^3$ бензола с помощью чистых сухих пипеток вместимостью 2 $см^3$ и 1 $см^3$ в пробирку с притертой пробкой вместимостью 10 $см^3$ и тщательно перемешивают. Отвешивают в бюксе с крышкой 1,00 г полученной смеси углеводородов с точностью до четвертого знака после запятой. Приливают в бюкс 7 – 10 $см^3$ четыреххлористого углерода. Перемешивают тонкой стеклянной палочкой и переносят полученный раствор осторожно по палочке через воронку в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, ополаскивают бюкс дважды по 5 $см^3$ четыреххлористого углерода, переносят его в ту же колбу и доводят объем раствора до метки на колбе четыреххлористым углеродом и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию углеводородов равную 10,0 мг/см^3.

А.4.2 Приготовление аттестованной смеси АС2-УВ

Отбирают 5,0 см^3 раствора АС1-УВ пипеткой с одной меткой вместимостью 5,0 см^3 и помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объём раствора до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию углеводородов 1,00 мг/см^3.

А 4.3. Приготовление аттестованной смеси АС3-УВ

Отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см^3 раствора АР2-УВ, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объём раствора до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию углеводородов 0,100 мг/см^3.

А.5 Расчет метрологических характеристик аттестованных смесей

А 5.1 Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС1-УВ C_1, мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$\tilde{N}_1 = \frac{m}{V} \cdot 1000, \qquad (А. 1)$$

где m - масса навески углеводородов, г;

V - вместимость мерной колбы, см^3.

А.5.2 Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС1-УВ Δ_1, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_{\mu и}}{\mu_и})^2 + (\frac{\Delta_{\mu г}}{\mu_г})^2 + (\frac{\Delta_{\mu б}}{\mu_б})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2 + (\frac{\Delta_{V и}}{V_и})^2 + (\frac{\Delta_{V б}}{V_б})^2 + (\frac{\Delta_{V г}}{V_г})^2}, \qquad (А.2)$$

где $\Delta_{\mu и}$ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве (изоктан) от приписанного значения μ, %;

$\mu_и$ - массовая доля изооктана, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

$\Delta_{\mu г}$ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве (н-гексадекан) от приписанного значения μ, %;

$\mu_г$ - массовая доля н-гексадекана, приписанная реактиву квалификации «ч.» %;

$\Delta_{\mu б}$ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве (бензол) от приписанного значения μ, %;

$\mu_б$ - массовая доля бензола, приписанная реактиву квалификации «х.ч.», %;

Δ_m - предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, $см^3$;

$\Delta_{Vи}$ - предельное значение возможного отклонения объема изооктана, отобранного пипеткой от номинального значения, $см^3$;

$V_и$ - объем изооктана отбираемый пипеткой, $см^3$;

$\Delta_{Vг}$ - предельное значение возможного отклонения объема гексадекана, отобранного пипеткой от номинального значения, $см^3$;

$V_г$ - объем н-гексадекана отбираемый пипеткой, $см^3$;

$\Delta_{Vб}$ - предельное значение возможного отклонения объема бензола, отобранного пипеткой от номинального значения, $см^3$;

$V_б$ - объем бензола отбираемый пипеткой, $см^3$.

15.2.3 Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АС1-УВ

$$\Delta_1 = 10{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}15}{99{,}85}\right)^2 + \left(\frac{2}{98}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{99{,}8}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0002}{1{,}0}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}02}{2}\right)^2 + \left(\frac{0{,}02}{2}\right)^2 + \left(\frac{0{,}01}{1}\right)^2} = 0{,}270 \text{ мг/см}^3$$

А.5.2 Расчет метрологических характеристик аттестованной смеси АС2-УВ

Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС2-УВ C_2, $мг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2} \qquad (А.3)$$

где V_1 - объем раствора АС1-УВ, отбираемый пипеткой, $см^3$;

V_2 - вместимость мерной колбы, $см^3$.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР2-УВ Δ_2, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = \tilde{N}_2 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_1}{\tilde{N}_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_2}}{V_2})^2}, \qquad (A.4)$$

где Δ_{V_1} - предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см^3;

Δ_{V_2} - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

А.5.3 Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованной смеси АС2-УВ

$$\Delta_2 = 1{,}00 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}27}{10{,}0})^2 + (\frac{0{,}03}{5})^2 + (\frac{0{,}1}{50})^2} = 0{,}028 \text{ мг/см}^3.$$

А.5.4 Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов в аттестованной смеси АС3-УВ C_3, мг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{C_2 \cdot V_3}{V_2} \qquad (A..5)$$

где V_3 - объем смеси АС2-УВ, отбираемый пипеткой, см^3;

Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС3-УВ Δ_3, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = \tilde{N}_3 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_2}{C_2})^2 + (\frac{\Delta_{V_3}}{V_3})^2 + (\frac{\Delta_{V_2}}{V_2})^2}, \qquad (A.6)$$

где Δ_{V_3} - предельное значение возможного отклонения объема V_3 от номинального значения, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованной смеси АС3-УВ

$$\Delta_3 = 0{,}100 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}028}{1{,}00})^2 + (\frac{0{,}03}{5})^2 + (\frac{0{,}1}{50})^2} = 0{,}0028 \quad \text{мг/см}^3.$$

А.6 Требования безопасности

При приготовлении аттестованных смесей необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с вредными веществами в химических лабораториях.

По степени воздействия на организм человека вредные вещества, используемые при выполнении измерений относятся к 2, 3, 4 классам опасности. Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005. Приготовление растворов следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

А.7 Требования к квалификации операторов

Аттестованные смеси может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

А.8 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными смесями должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованной смеси массовой концентрации углеводородов, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.9 Условия хранения

Аттестованные смеси следует хранить в стеклянной склянке с притертой стеклянной пробкой в холодильнике.

Сроки хранения смесей, мес., не более:

АС1-УВ - 6;

АС2-УВ - 3;

АС3-УВ - 1.

Приложение Б
(обязательное)

Методика приготовления аттестованных смесей углеводородов АС4-УВ, АС5-УВ и смол и асфальтенов АС1-СА, АС2-СА, АС3-СА для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой доли нефтяных компонентов в донных отложениях люминесцентным методом

Б.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных смесей, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности измерений массовой доли углеводородов, а также смол и асфальтенов в донных отложениях люминесцентным методом с использованием тонкослойной хроматографии.

Б.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных смесей приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1 - Метрологические характеристики аттестованных растворов углеводородов и смол и асфальтенов при доверительной вероятности P=0,95

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора				
	АС4-УВ	АС5-УВ	АС1-СА	АС2-СА	АС3-СА
Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов и смол и асфальтенов, мг/см^3	1,000	0,1000	1,000	0,1000	0,0300
Границы погрешности аттестованного значения концентрации углеводородов и смол и асфальтенов, мг/см^3	0,030	0,0032	0,030	0,0032	0,0011

Б.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

Б.3.1 Флюориметр лабораторный («Квант-5», «Квант-7») или анализатор жидкости «Флюорат-02».

Б.3.2 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

Б.3.3 Колбы мерные 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 25 $см^3$ - 2 шт.

Б.3.4 Пипетки, градуированные 2 класса точности исполнения 1,2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 0,5 $см^3$ - 1 шт., 5 $см^3$ - 1 шт., 10 $см^3$ -1 шт.

Б.3.5 Цилиндры мерные исполнения 1,3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ - 2 шт.,1000 $см^3$ - 1 шт.

Б.3.6 Цилиндр мерный исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 $см^3$

Б.3.7 Пробирки исполнения 2 с притертыми стеклянными пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$ - 3 шт.

Б.3.8 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ - 19/9 по ГОСТ 25336-82.

Б.3.9 Стаканы, тип Н исполнение 2 , ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 5-10 $см^3$ - 2 шт., 50 $см^3$ - 2 шт.

Б.3.10 Воронки делительные ВД исполнения 1,3 , ХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1 $дм^3$ - 2 шт.

Б.3.11 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82 диаметром 25 и 36 мм - 2 шт.

Б.3.12 Пластинки стеклянные размером 12 х 18 см - 2 шт.

Б.3.13 Капилляры стеклянные с внутренним диаметром 0,2-0,3 мм - 2 шт.

Б.3.14 Шпатель металлический.

Б.3.15 Осветитель ртутно-кварцевый с лампой ПРК или СВД-120 и светофильтром УФС-6.

Б.3.16 Шкаф сушильный общелабораторного назначения

Б.3.17 Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74, х.ч., или ТУ 6-09-3219-84, ос.ч.

Б.3.19 Хлороформ по ГОСТ 20015-88, очищенный.

Б.3.19 гексан по ТУ 6-09-06-657-75, х.ч.

Б.3.20 Натрий сернокислый, безводный (натрия сульфат) по ГОСТ 4166-76, ч.

Б.3.21 Оксид алюминия для хроматографии по ТУ 6-09-3916-75 или оксид алюминия активный по ГОСТ 8136-85, ч.д.а.

Б.3.22 Кислота уксусная, ледяная по ГОСТ 61-75, ч.д.а

Б.3.23 Фильтры бумажные обеззоленные «красная лента» по ТУ 6-09-1678-86.

Б.4 Процедура приготовления аттестованных смесей углеводородов и смол и асфальтенов

Б.4.1 Приготовление аттестованных смесей углеводородов АС4-УВ и смол и асфальтенов АС1-СА

Аттестованные смеси углеводородов, а также смол и асфальтенов готовят из препарата, полученного выделением из льяльных, сточных вод или из нефтепродуктов, в отношении которых известен источник поступления и которые превалируют в загрязнении данного водного объекта.

Процедуру выделения из льяльных или сточных вод осуществляют следующим образом.

В делительную воронку вместимостью 1 $дм^3$ помещают 700-800 $см^3$ льяльной или сточной воды, добавляют 25 $см^3$ четыреххлористого углерода или хлороформа и экстрагируют энергично встряхивая воронку в течение 3 мин. После расслоения фаз экстракт (нижний слой) сливают в колбу с притертой пробкой вместимостью 50 $см^3$. Затем в делительную воронку с водой добавляют 25 $см^3$ четыреххлористого углерода или хлороформа, и выполняют повторную экстракцию. Экстракты объединяют и обезвоживают сульфатом натрия, добавляя его в колбу небольшими порциями при перемешивании содержимого стеклянной палочкой или встряхиванием. Добавление сульфата натрия прекращают после полного исчезновения эмульсии.

Обезвоженный экстракт переносят в стакан вместимостью 50 $см^3$, трижды ополаскивают стенки колбы с сульфатом натрия небольшими порциями растворителя (по 4 $см^3$), которые присоединяют к основной порции экстракта. Экстракт оставляют в вытяжном шкафу при комнатной температуре для упаривания. После уменьшения объема экстракта примерно до 2 $см^3$ количественно переносят его в стаканчик вместимостью 5-10 $см^3$, обмывая стенки четыреххлористым углеродом или хлороформом и, оставляют до полного упаривания. Остаток

растворяют в 0,2 $см^3$ четыреххлористого углерода или хлороформа, ополаскивая растворителем стенки стаканчика.

Подвижную фазу готовят следующим образом: в мерный цилиндр с притертой пробкой вместимостью 50 $см^3$ добавляют 35 $см^3$ гексана, 15 $см^3$ четыреххлористого углерода, 1 $см^3$ ледяной уксусной кислоты и перемешивают. Смесь готовят в день использования наливают в хроматографическую камеру и оставляют не менее, чем на 10 мин до начала хроматографирования для насыщения камеры парами подвижной фазы.

Сконцентрированную пробу с помощью капилляра малыми порциями (0,01-0,02 $см^3$) наносят на сплошную пластинку с оксидом алюминия на расстоянии 6-7 мм от края хроматографической пластинки в виде рядом расположенных небольших пятен образующих сплошные полосы шириной не более 2 мм. Пластинку помещают в хроматографическую камеру под углом 20°- 30°.

Через 3-5 мин, когда фронт подвижной фазы достигнет верхнего края оксида алюминия, пластинку вынимают и, после испарения растворителя (через 5-10 мин), облучают осветителем ртутно-кварцевым с лампой ПРК или СВД-120 и светофильтром УФС и отмечают зону углеводородов и зону смол и асфальтенов.

Зону углеводородов счищают скальпелем в воронку с фильтром и элюируют 20 $см^3$ четыреххлористого углерода (порциями по 2 $см^3$), зоны смол и асфальтенов объединяют и счищают скальпелем в одну воронку с фильтром и элюируют 20 $см^3$ хлороформа таким же образом, как и углеводороды. Элюат упаривают при комнатной температуре, в стаканчиках вместимостью 50 $см^3$ до объема 1-2 $см^3$ и переносят в предварительно взвешенный на аналитических весах стаканчик вместимостью 5-10 $см^3$.

Аналогичным образом, минуя стадию экстракции, проводят выделение углеводородов, смол и асфальтенов из нефтей или нефтепродуктов, являющихся основным источником загрязнения водного объекта. Для этого навеску нефти (не менее 25 мг растворенных в 0,4 $см^3$ хлороформа) наносят сплошной полосой на две пластинки с оксидом алюминия и хроматографируют как описано выше.

Элюаты с обеих пластинок объединяют, упаривают при комнатной температуре в стаканчиках вместимостью 50 $см^3$ до объема 1-2 $см^3$, и переносят в предварительно взвешенный на аналитических весах стаканчик вместимостью 5-10 $см^3$.

Концентраты упаривают при комнатной температуре до постоянной массы (разница между последовательными взвешиваниями - не более 0,2 мг). Содержание углеводородов и смол и асфальтенов в полученном препарате не менее 98 %.

Величины полученных навесок должны быть не менее 10 мг. Если навеска не достигает 10 мг, то следует повторить процедуру и поместить вновь полученный концентрат в тот же стаканчик.

Навеску углеводородов растворяют в 7-8 $см^3$ четыреххлористого углерода, смол и асфальтенов - в таком же количестве хлороформа. Смеси количественно переносят в градуированные пробирки с притертыми пробками подходящей вместимостью, 2-3 раза ополаскивая стаканчик, соответствующим растворителем и переносят смесь после ополаскивания в ту же пробирку. Доводят объем смеси в пробирке до такого значения, при котором массовая концентрация компонента будет равна 1,00 $мг/см^3$. Численно этот объем будет равен навеске углеводородов или смол и асфальтенов в миллиграммах.

Б.4.2 Приготовление смесей углеводородов АС5-УВ и смол и асфальтенов АС2-СА

Отбирают 2,5 $см^3$ смеси АС4-УВ или 2,5 $см^3$ смеси АС1-СА градуированной пипеткой вместимостью 5,0 $см^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, доводят объём раствора до метки четыреххлористым углеродом или хлороформом, соответственно раствор перемешивают.

Полученным смесям углеводородов АС5-УВ, смол и асфальтенов АС2-СА приписывают массовую концентрацию 0,100 $мг/см^3$.

Б.4.3 Приготовление смеси смол и асфальтенов АС3-СА

Для приготовления смеси АС3-СА используемой в дальнейшем для установления градуировочной характеристики и контроля точности измерений смол и асфальтенов отбирают 3,0 $см^3$ аттестованной смеси 0,100 $мг/см^3$ градуированной пипеткой вместимостью 5 $см^3$ в градуированную пробирку вместимостью 10 $см^3$, доводят объем раствора до 10 $см^3$ хлороформом и перемешивают.

Полученной смеси приписывают массовую концентрацию смол и асфальтенов 0,03 $мг/см^3$.

Б.5 Приготовление градуировочного раствора

При высокой концентрации люминесцирующих соединений может наблюдаться явление, называемое «тушение» или «гашение» люминесценции. В этих случаях измеряемая интенсивность люминесценции имеет гораздо более низкое значение, чем должно быть при имеющейся концентрации люминесцирующих веществ. Для проверки возможности тушения люминесценции в полученных смесях АС 5-УВ и АС-3-СА измеряют на флюориметре интенсивность их люминесценции. Затем отбирают 5 $см^3$ указанных смесей, разбавляют до 10 $см^3$, и снова проводят измерение люминесценции. Если она увеличивается или остается такой же, в этом случае проводят следующее разбавление аналогичным образом и вновь измеряют интенсивность люминесценции. За градуировочный раствор принимают раствор, разбавление которого приводит к пропорциональному уменьшению интенсивности люминесценции. Массовую концентрацию углеводородов или смол и асфальтенов в этом растворе рассчитывают в соответствии с проведенными разбавлениями.

Если пропорциональное изменение интенсивности люминесценции получается при разбавлении смесей АС5-УВ и АС3-СА, то в качестве градуировочных растворов используют их.

Б.6 Расчет погрешности приготовления аттестованных смесей

Б.6.1 Расчет погрешности приготовления аттестованных смесей АС4-УВ и АС1-СА

Аттестованное значение массовой концентрации углеводородов или смол и асфальтенов C_1, $мг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$\tilde{N}_1 = \frac{m}{V} \qquad (Б.\ 1)$$

где m - масса навески углеводородов или смол и асфальтенов, мг;

V - объем четыреххлористого углерода или хлороформа, $см^3$.

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АС4-УВ и АС1-СА Δ_1, $мг/см^3$, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = \tilde{N}_1 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}, \qquad (Б.2)$$

где Δ_μ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества от приписанного значения;

μ - массовая доля углеводородов или смол и асфальтенов в полученном препарате (принята равной 98 %);

Δm - предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V - предельное значение возможного отклонения объема V от номинального значения, $см^3$.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованных смесей АС4-УВ и АС1-СА

$$\Delta_1 = 1{,}00 \cdot \sqrt{(\frac{2}{98})^2 + (\frac{0{,}0002}{0{,}010})^2 + (\frac{0{,}1}{10})^2} = 0{,}0303 \text{ мг/см}^3.$$

Б.6.2 Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС5-УВ и АС2-СА Δ_2, $мг/см^3$, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = \tilde{N}_2 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_1}{\tilde{N}_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_1}}{V_1})^2 + (\frac{\Delta_{V_2}}{V_2})^2}. \qquad (Б.3)$$

где C_2 - приписанное смесям АС5-УВ или АС2-СА значение массовой концентрации углеводородов или смол и асфальтенов, $мг/см^3$;

Δ_{V_1} - предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, $см^3$;

V_1 - объем смеси АС4-УВ или смеси АС1-СА, отбираемый пипеткой, $см^3$;

Δ_{V_2} - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, $см^3$;

V_2 - вместимость мерной колбы, $см^3$.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованных смесей АС5-УВ и АС2-СА

$$\Delta_2 = 0{,}100 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}0303}{1{,}00})^2 + (\frac{0{,}05}{5})^2 + (\frac{0{,}06}{25})^2} = 0{,}00319 \text{ мг/см}^3.$$

Б.6.3 Расчет погрешности приготовления аттестованной смеси АС3-СА Δ_3, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta_3 = \tilde{N}_3 \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_2}{\tilde{N}_2})^2 + (\frac{\Delta_{V_3}}{V_3})^2 + (\frac{\Delta_{V_4}}{V_4})^2}, \qquad (Б.4)$$

где C_3 - приписанное смеси АС3-СА значение массовой концентрации смол и асфальтенов, мг/см^3;

Δ_{V_3} - предельное значение возможного отклонения объема V_5 от номинального значения, см^3;

V_3 - объем смеси АС2-СА, отбираемый пипеткой, см^3;

Δ_{V_4} - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

V_4 - вместимость мерной колбы, см^3.

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованной смеси АС3-СА

$$\Delta_3 = 0{,}03 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}00319}{0{,}1})^2 + (\frac{0{,}05}{5})^2 + (\frac{0{,}10}{10})^2} = 0.00105 \text{ мг/см}^3.$$

Б.12 Требования безопасности

При приготовлении аттестованных смесей необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с вредными веществами в химических лабораториях.

По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при приготовлении аттестованных смесей относятся к 2, 3, 4 классам опасности. Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005. При-

готовление смесей следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

Б.13 Требования к квалификации операторов

Аттестованные смеси может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием и стажем работы в лаборатории не менее года, прошедшие специальную подготовку по методам хроматографического разделения веществ.

Б.14 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными смесями должна быть наклеены этикетки с указанием с указанием шифра смеси, массовой концентрации углеводородов или смол и асфальтенов, погрешности ее установления и даты приготовления.

Б.15 Условия хранения

Аттестованные смеси следует хранить в стеклянной склянке с притертой стеклянной пробкой в холодильнике. Срок хранения, не более:

- АС4-УВ и АС1-СА - 6 мес.; АС5-УВ и АС2-СА - 3 мес.;
- АС3-СА - 1 сут.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68

gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 160.24-2009

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений массовой доли нефтяных компонентов в донных отложениях с идентификацией их состава и происхождения

разработанная Государственнам учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

и регламентированная в РД 52.24.505-2010 Массовая доля нефтяных компонентов в донных отложениях. Методика выполнения измерений с идентификацией их состава и происхождения ИК-фотометрическим, люминесцентным и газохроматографическим методами,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика выполнения измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой доли, X, мг/г с.о.	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/г с.о.	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/ г с.о.	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/ г с.о.	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
Углеводороды				
От 0,09 до 0,22 включ.	0,02	0,03	0,02 + 0,06 X	0,05+0,03 ·X
Смолы и асфальтены				
От 0,02 до 0,07 включ.	0,005	0,007	0,006	0,014

Таблица 2 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой доли нефтяных компонентов X, мг/г с.о.	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/г с.о.	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мг/г с.о.
Углеводороды		
От 0,09 до 0,22 включ.	0,05	0,08
Смолы и асфальтены		
От 0,02 до 0,07 включ	0,014	0,019

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений погрешности.

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.505-2010.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи свидетельства 07 декабря 2009 г.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А. А. Назарова

gost.e-ecolog.ru