РД 52.24.505-98

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ С ИДЕНТИФИКАЦИЕЙ ИХ СОСТАВА И ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Ростов-на-Дону
1998

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Гидрохимическим институтом

2 РАЗРАБОТЧИКИ А.Г.Страдомская, доктор хим. наук (руководитель разработки), Н.С. Ляпкина, С.В. Анохин, Г.Е. Ажогина, Л.Н. Каримова

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Начальником УЭМЗ Росгидромета Цатуровым Ю.С.8.06.98 г.

4 ОДОБРЕН Секцией по методам химического и радиологического мониторинга природной среды ЦКПМ Росгидромета 21.10.97 г., протокол N2(22)

5 АТТЕСТАТ выдан Гидрохимическим институтом в 1997 г. N 505

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП в 1998 г. N 505

7 ВЗАМЕН РД 52.24.426-89

По вопросам приобретения методик просим обращаться в

Эколого-аналитический информационный центр - СОЮЗ
191119 Санкт-Петербург ул. К.Заслонова, 6
т/ф.: (812) 575-5081, 575-5543 факс (812) 325-3479
E-mail:gost.e-ecolog.ru

Введение

Нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных веществ, загрязнение объектов природной среды которыми приобрело в настоящее время глобальные масштабы. Высокая сорбционная способность основных компонентов нефти, особенности их фракционирования при попадании в водный объект, биохимическая устойчивость, аккумуляция донными отложениями и гидробионтами обусловливают накопление их, 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, особенно в водных объектах с высокой трофностью, может быть достаточно высоким. Поэтому 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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ С ИДЕНТИФИКАЦИЕЙ ИХ СОСТАВА И ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Дата введения 01.01.99

1 Назначение и область применения методики

Настоящий руководящий документ устанавливает методику определения массовой концентрации основных нефтяных компонентов - углеводородов, смол и асфальтенов (смолистых компонентов) в донных отложениях с идентификацией их состава и происхождения. Диапазон определяемых концентраций углеводородов составляет 0,09 - 0,22 мг/г сухого остатка (с.о.), смолистых компонентов - 0,020 - 0,070 мг/г с.о. При анализе проб донных отложений с массовой концентрацией углеводородов и смолистых компонентов, превышающей 0,22 и 0,070 мг/г с.о. соответственно, необходимо использование пробы донных отложений уменьшенной навески или разбавление элюата, подлежащего фотометрированию.

1 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

Погрешность определения нефтепродуктов в донных отложениях не нормируется.

Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешности и ее составляющих приведены в таблице.

При концентрациях углеводородов свыше 0,22 мг/г с.о., смолистых компонентов свыше 0,070 мг/ г с.о., погрешность определений не превышает 20 %.

Таблица - Значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Компоненты	Диапазон измеряемых концентраций, С, мг/г с.о.	Характеристики составляющих погрешности, мг/г с.о.		Характеристика погрешности, Δ мг/г с.о.
		случайной, $\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
Углеводороды	0,09-0,22	0,02	0,01+0,05 С	0,04+0,02 С
Смолы и асфальтены	0,020-0,070	0,007	0,006	0,014

3 Метод измерения

Определение основано на выделении нефтяных компонентов из донных отложений последовательной 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 сорбента 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 ($\lambda_{\tilde{}}$=2926 $см^{-1}$ или 3,42 мкм), смолистых компонентов - по интенсивности люминесценции ($\lambda_{возб}$ = 450-480 нм, $\lambda_{люм}$= 520-540 нм).

При повышенном содержании в донных отложениях тяжелых ароматических соединений предусмотрено количественное определение углеводородов по интенсивности люминесценции элюатов ($\lambda_{возб}$ =390 нм, $\lambda_{люм}$ =480 нм).

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

4 Средства измерений, вспомогательные устройства , реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 ИК-фотометр, обеспечивающий измерения при длине волны 3,42 мкм с кюветами длиной не менее 40 мм (фотометр, входящий в комплект анализаторов АН-1, АН-2, КН-1 или аналогичный по характеристикам прибор).

4.1.2 Спектрофлуориметр любого типа, обеспечивающий измерения в области 400-700 нм.

4.1.3 Флуориметр лабораторный типа Квант-5 с кюветами длиной 1 см.

4.1.4 Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором типа Цвет-530 или аналогичный ему по характеристикам прибор.

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

4.1.6 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104.

4.1.7 Весы технические лабораторные 4 класса точности по ГОСТ 24104 с пределом взвешивания 200 г.

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

4.1.9 Генератор водорода типа СГС-2 или водород в баллоне по ГОСТ 3022.

4.1.10 Шкаф сушильный общелабораторный по ГОСТ 13474.

4.1.11 Печь муфельная ПМ-8 по ТУ 79-337.

4.1.12 Мешалка магнитная ММ-3М по ТУ 25-11-834.

4.1.13 Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919.

4.1.14 Роторный испаритель ИР-ШМ.

4.1.15 Встряхиватель лабораторный АВЧ-1 по ТУ 64-1-1081.

4.1.16 Установка для концентрирования проб, состоящая из микрокомпрессора и ловушки из активированного угля БАУ для очистки воздуха.

4.1.17 Колбы мерные не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770 вместимостью: 25 $см^3$ - 6

50 $см^3$ - 5
100 $см^3$ - 3

4.1.18 Пипетки градуированные не ниже 2-го класса точности – по ГОСТ 29227 вместимостью: 2 $см^3$ - 2
10 $см^3$ - 4

4.1.19 Пипетки с одной отметкой не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169 вместимостью: 1 $см^3$ - 3
5 $см^3$ - 1

4.1.20 Микропипетки по ГОСТ 29227 или капилляры вместимостью 0,1 $см^3$ - 6

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

4.1.22 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью: 10 $см^3$ - 2
50 $см^3$ - 1
1000 $см^3$ - 1

4.1.23 Цилиндр мерный с притертой пробкой по ГОСТ 1770 вместимостью 50 $см^3$ - 1

4.1.24 Пробирки градуированные по ГОСТ 1770 вместимостью 10 $см^3$ - 12

4.1.25 Колбы конические с притертыми пробками по ГОСТ 25336 вместимостью: 25 $см^3$ - 6
50 $см^3$ - 6
100 $см^3$ - 1

4.1.26 Стаканы химические по ГОСТ 25336 вместимостью 50 $см^3$ - 12

4.1.27 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336 диаметром 20-25 мм - 7

4.1.28 Воронка делительная по ГОСТ 25336 вместимостью 1 $дм^3$ - 1

4.1.29 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336 диаметром 4 см - 12

4.1.30 Установка из стекла для перегонки растворителей, включающая перегонную колбу вместимостью 1 $дм^3$, ёлочный дефлегматор длиной не менее 25 см и холодильник ХПТ длиной не менее 30 см по ГОСТ 25338.

4.1.31 Колонка стеклянная хроматографическая длиной 25 см, внутренним диаметром 1 см - 1

4.1.32 Приспособление для нанесения незакрепленного тонкого слоя оксида алюминия - 2

4.1.33 Камера для хроматографирования с притертой крышкой диаметром 25-30 см - 1

4.1.34 Пластинки стеклянные размером 12 х 18 см - 2

4.1.35 Сита с диаметром отверстий: 0,10 мм - 1

25 мм - 1

4.1.36 Стеклянные палочки длиной 12-15 см - 2

4.1.37 Эксикатор по ГОСТ 25336 - 1

4.1.38 Скальпель - 1

4.1.39 Шпатель металлический - 1

4.1.40 Фарфоровая ступка по ГОСТ 9147 диаметром 50 мм - 1

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 Стандартный образец нефтепродуктов для ИК-фотометрического определения или компоненты искусственного стандарта: цетан эталонный по ГОСТ 12525 или н-гексадекан по ТУ 6-09-3659, ч.; изооктан эталонный по ГОСТ 12433 или изооктан для хроматографии по ТУ 6-09-921, х.ч.; бензол по ГОСТ 5955, ч.д.а.

4.2.2 Набор н-алканов С 412 0-С 432 0 по ТУ 6-09-3731, ч.

4.2.3 Пристан по ТУ 6-09-3731, ч.

4.2.4 Фитан по ТУ 6-09-3731, ч.

4.2.5 Четыреххлористый углерод по ГОСТ 20288, х.ч. или ТУ 6-09-3219, ос.ч.

4.2.6 Хлороформ по ГОСТ 20015, очищенный.

4.2.7 н-Гексан по ТУ 6-09-3375, ч.

4.2.8 Сульфат натрия безводный по ГОСТ 4166, ч.

4.2.9 Ацетон по ГОСТ 2603, ч.д.а.

4.2.10 Оксид алюминия для хроматографии по ТУ 6-09-3916 или оксид алюминия по ГОСТ 8136, ч.д.а.

4.2.11 Уксусная кислота ледяная по ГОСТ 61, ч.д.а.

4.2.12 Оксид меди гранулированный по ГОСТ 16539, ч.д.а.

4.2.13 Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента" по ТУ 6-09-1678.

4.2.14 Дистиллированная вода по ГОСТ 6709.

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

5 Отбор и хранение проб

Отбор проб донных отложений производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01 дночерпателем, стратиметром или трубками различных конструкций. Пробы помещают в стеклянные сосуды с пришлифованными крышками.

Хранят пробы при температуре не выше +5 °С не более 7 суток. В замороженном состоянии (-15 - -20 °С) допускается хранение проб в течение 2 месяцев. Перед началом работы пробы следует разморозить и довести до комнатной температуры. Экстракты из донных отложений хранят только в стеклянной посуде с притертыми пробками в темноте при температуре +5-7 °С не более 3 месяцев.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Подготовка реактивов

6.1.1 Оксид алюминия.

Сорбент просеивают через сито с диаметром отверстий 0,1 мм (4.1.35) и перед употреблением прокаливают при 600 °С в течение 4 ч.

При хранении в эксикаторе в колбе с притертой пробкой оксид алюминия пригоден к использованию в течение 1 мес.

6.1.2 Четыреххлористый углерод

Проверяют чистоту каждой партии растворителя, выполняя измерение содержания соединений, поглощающих в ИК-области или люминесцирующих в УФ-свете в соответствии с 7.6.1 и 7.6.2 и используя для сравнения очищенный CCl_4. Если содержание этих соединений превышает 0,004 мг/см^3, выполняют очистку CCl_4. следующим образом.

В делительную воронку вместимостью 1 дм^3 помещают 0,4 дм^3 CCl_4, добавляют 0,5 дм^3 дистиллированной воды и встряхивают в

течение 1 мин. Слой CCl_4. сливают в колбу. Процедуру повторяют с новой порцией дистиллированной воды.

К промытому CCl_4. добавляют около 10 г безводного сульфата натрия и, периодически перемешивая, выдерживают 10-15 мин. Обезвоженный CCl_4. декантируют в перегонную колбу и перегоняют, собирая отдельно первые 50-60 $см^3$, основную фракцию ($t_{кип}$= 76,7-76,8 °С) и оставляя в перегонной колбе около 50 $см^3$ CCl_4..

6.1.3 Хлороформ

Проверяют чистоту каждой партии, выполняя измерение содержания соединений, поглощающих в ИК-области или люминесцирующих в УФ-свете, согласно 7.6.1 и 7.6.2.

Для проверки наличия примесей, поглощающих в ИК-области, 30 $см^3$ хлороформа помещают в стаканчик и упаривают при комнатной температуре под током воздуха досуха (в вытяжном шкафу!). Остаток растворяют в очищенном CCl_4. и измеряют интенсивность поглощения в ИК-области спектра.

Если содержание люминесцирующих или поглощающих в ИК-области соединений превышает 0,002 $мг/см^3$, выполняют перегонку хлороформа, отбирая фракцию с $t_{кип}$ = 61,2 °С. Хранят в склянке из темного стекла не более 1 мес.

6.1.4 н-Гексан

Проверяют чистоту каждой партии, выполняя измерение содержания соединений, поглощающих в ИК-области или люминесцирующих в УФ-свете, аналогично, как для хлороформа в соответствии с 6.1.3. При недостаточной чистоте н-гексан перегоняют, отбирая фракцию с $t_{кип}$ = 68,8-68,9 °С.

6.1.5 Ацетон

Проверяют чистоту каждой партии, выполняя измерение содержания соединений, поглощающих в ИК-области или люминесцирующих в УФ-свете, аналогично, как для хлороформа в соответствии с 6.1.3. При недостаточной чистоте ацетон перегоняют, отбирая фракцию с $t_{кип}$ = 56,2 °С.

Хранят в сосуде из темного стекла.

6.1.6 Сульфат натрия безводный

Перед употреблением прокаливают при 400 °С в течение 8 ч. Хранят в эксикаторе.

6.1.7 Дистиллированная вода, очищенная четыреххлористым углеродом

Экстрагируют в делительной воронке дистиллированную воду четыреххлористым углеродом из расчета 20 $см^3$ CCl_4 на 1 $дм^3$ воды.

6.1.8 Активированная медь

50 г гранулированного оксида меди растирают в фарфоровой ступке и отбирают фракцию 0,10-0,25 мм.

Оксид меди восстанавливают 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.

6.2 Приготовление градуировочных растворов углеводородов для ИК-фотометрического определения

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления, готовят из стандартного образца нефтепродуктов или из компонентов искусственного стандарта - н-гексадекана, изооктана и бензола.

В случае использования для градуировки стандартного образца нефтепродуктов производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкциями по применению стандартного образца и измерительного прибора.

Приготовление градуировочных растворов из исходных компонентов проводят в соответствии с 6.2.1-6.2.3. Перед выполнением этой процедуры компоненты искусственного стандарта и четыреххлористый углерод выдерживают в помещении с температурой 20 ±2 °С не менее 2 ч.

6.2.1 Основной раствор смеси углеводородов

Пипетками вместимостью 2 и 1 $см^3$ отбирают 1,36 $см^3$ изооктана, 1,20 $см^3$ н-гексадекана, и 0,70 $см^3$ бензола в пробирку с притертой пробкой вместимостью 10 $см^3$ и тщательно перемешивают.

Отвешивают на аналитических весах в бюксе с крышкой 1,0000 г полученной смеси углеводородов и с помощью CCl_4 (6.1.2) количественно переносят ее в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят объем раствора до метки на колбе тем же CCl_4 и перемешивают.

Суммарную массовую концентрацию углеводородов в полученном растворе принимают равной 20,0 мг/см^3.

6.2.2 Промежуточный раствор смеси углеводородов с массовой концентрацией 1,00 мг/см^3

Отбирают 2,5 см^3 основного раствора (6.2.1) в мерную колбу вместимостью 50 см^3, объем раствора доводят до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают.

Основной и промежуточный растворы хранят в колбах с хорошо притертыми пробками или во флаконах с завинчивающимся колпачком и герметизирующим фторопластовым вкладышем в холодильнике не более 6 и 4 мес. соответственно.

6.2.3 Рабочий градуировочный раствор смеси углеводородов с массовой концентрацией 0,100 мг/см^3

Отбирают 5,0 см^3 промежуточного раствора смеси углеводородов (6.2.2) в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Доводят объем раствора до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают.

Рабочий градуировочный раствор хранят в колбе с хорошо притертой пробкой или во флаконе с завинчивающимся колпачком и герметизирующим фторопластовым вкладышем в холодильнике не более 3 мес.

Рабочий градуировочный раствор с массовой концентрацией углеводородов 0,100 мг/см^3 используют для установления градуировочных зависимостей (градуировки) при измерении с помощью анализаторов АН-1, АН-2, КН-1.

Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 3 % относительно приписанного значения массовой концентрации углеводородов.

В случае использования ИК-фотометров других типов градуировочные растворы готовят в соответствии с инструкцией по градуировке данного прибора.

6.3 Приготовление градуировочных растворов углеводородов и смолистых компонентов для люминесцентного определения

Основные градуировочные растворы углеводородов и смолистых компонентов готовят после выделения их из льяльных, сточных вод

или же из нефтепродуктов, в отношении которых известен источник поступления и которые превалируют в загрязнении данного водного объекта. Процедуру осуществляют следующим образом.

В делительную воронку вместимостью 1 $дм^3$ помещают 700-800 $см^3$ льяльной или сточной воды, добавляют 25 $см^3$ CCl_4 или хлороформа и экстрагируют в течение 3 мин. Экстракцию повторяют, добавляя новую порцию растворителя. Экстракты объединяют, обезвоживают сульфатом натрия и концентрируют (7.4).

Концентрат переносят на хроматографическую пластинку с нанесенным на нее сплошным слоем оксида алюминия в виде полосы шириной не более 2 мм и хроматографируют в соответствии с 7.4.

Зону углеводородов элюируют 20 $см^3$ CCl_4, зоны смол и асфальтенов объединяют и элюируют 20 $см^3$ хлороформа в соответствии с 7.5.

Элюаты концентрируют при комнатной температуре в стаканчиках вместимостью 50 $см^3$ до объема 1- 2 $см^3$ и переносят в предварительно взвешенные на аналитических весах стаканчики вместимостью 5-10 $см^3$.

Концентраты упаривают при комнатной температуре до постоянной массы (разница между последовательными взвешиваниями - не более 0,2 мг).

Величины полученных навесок должны быть не менее 5 мг.

Навеску углеводородов растворяют в CCl_4, смол и асфальтенов – в хлороформе, растворы количественно переносят в градуированные пробирки с притертыми пробками вместимостью 10 $см^3$ и доводят объемы до 10 $см^3$. Рассчитывают полученные концентрации основных градуировочных растворов. Растворы меньших концентраций готовят в процессе установления градуировочных зависимостей.

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 10 мг) наносят сплошной полосой на оксид алюминия и хроматографируют (7.4).

6.4 Установление градуировочных зависимостей для люминесцентного определения углеводородов и смолистых компонентов

С помощью пипетки отбирают 5 $см^3$ раствора углеводородов (6.3) и переносят в градуированную пробирку вместимостью 10 $см^3$. Объем раствора доводяг четыреххлористым углеродом до метки и измеряют интенсивность люминесценции в соответствии с 7.6.2. Затем отбирают 5 $см^3$ этого раствора, помещают в градуированную пробирку вместимостью 10 $см^3$, доводят раствор до метки четыреххлористым углеродом и измеряют интенсивность люминесценции. Если она увеличивается, концентрация углеводородов слишком велика (лежит в области концентрационного тушения). В этом случае проводят последовательно несколько разбавлений, измеряя интенсивность люминесценции каждого раствора. Верхней точкой градуировочной зависимости считают раствор углеводородов такой концентрации, последующие разбавления которого сопровождаются уменьшением интенсивности люминесценции.

Измерения интенсивности люминесценции для установления градуировочной зависимости проводят по 5-6 точкам (разбавлениям), начиная от верхней точки. За результат принимают среднее из 3-х параллельных измерений для раствора каждой концентрации. Строят градуировочную зависимость в координатах: концентрация углеводородов, $мг/см^3$ - интенсивность люминесценции растворов, которую находят графически или рассчитывают методом наименьших квадратов. Диапазон концентраций углеводородов, охватываемый этой зависимостью, в большинстве случаев составляет 0,004-0,030 $мг/см^3$.

Аналогичным образом готовят промежуточные растворы, измеряют интенсивность их люминесценции и устанавливают градуировочную зависимость для смолистых компонентов, используя в качестве растворителя хлороформ. Диапазон концентраций смолистых компонентов, охватываемый этой зависимостью, обычно составляет 0,002-0,010 $мг/см^3$.

Градуировочные зависимости для углеводородов и смолистых компонентов устанавливают заново при замене измерительного прибора, используемых растворителей, но не реже 1 раза в 3 мес.

6.5 Приготовление стандартных растворов смеси н-алканов для газожидкостной хроматографии

Стандартные растворы н-алканов, аттестованные по процедуре приготовления, готовят в соответствии с 6.5.1-6.5.2. Перед выполнением этой процедуры растворы н-алканов и н-гексан выдерживают в помещении с температурой (20 ±2) °С не менее 2 ч.

6.5.1 Основной раствор смеси н-алканов концентрацией каждого 1,00 мг/см^3

Отвешивают на аналитических весах в бюксе с крышкой по 100,0 мг н-алканов C_{12}-C_{32} и с помощью н-гексана (6.1.4) количественно переносят в одну мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем до метки на колбе н-гексаном и перемешивают.

6.5.2 Рабочий раствор н-алканов концентрацией каждого 0,040 мг/см^3

Отбирают 2 см^3 основного раствора н-алканов (6.5.1) в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Доводят объем раствора до метки н-гексаном и перемешивают.

Основной и рабочий стандартные растворы хранят в колбах с хорошо притертыми пробками в холодильнике не более 3 и 1 мес. соответственно.

6.6 Подготовка хроматографической пластинки

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

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

При хроматографическом разделении пробы нефтепродуктов, используемой для приготовления основных градуировочных растворов углеводородов и смолистых компонентов для люминесцентного определения, на пластинку наносят сплошной слой оксида алюминия толщиной 1 мм.

6.7 Подготовка колонки для очистки экстракта от серы

Отвешивают на технических весах в стаканчике 10 г активированной меди (6.1.8) и переносят ее в хроматографическую колонку (4.1.31), предварительно промытую хлороформом.

6.8 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 в день анализа и выдерживают 10 мин до использования.

6.9 Подготовка приборов

6.9.1 Включение, вывод на режим, настройку и градуировку ИК-фотометра и флуориметра осуществляют в соответствии с инструкциями по их эксплуатации.

6.9.2 Включение и вывод на режим хроматографа "Цвет-530" осуществляется в соответствии с инструкцией по эксплуатации, прилагаемой к прибору.

В качестве газа-носителя используют водород; на входе в газохроматографическую колонку устанавливают давление 1 атм.; деление потока газа-носителя 1:10, температура 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 - 20 мин;

скорость программирования -10 °С /мин.

6.9.3 Определение времен удерживания компонентов смеси н-алканов

С помощью микрошприца (4.1.21) вводят в испаритель газового хроматографа 2 $мм^3$ рабочего раствора смеси н-алканов и определяют времена удерживания компонентов, либо измеряя расстояние (см)

между отметкой момента ввода пробы и пиками н-алканов на хроматографической ленте. Определение выполняют в пяти повторностях.

7 Выполнение измерений

7.1 Холостой опыт

Определение массовой концентрации углеводородов, смол и асфальтенов в холостом опыте выполняют одновременно с анализом серии рабочих проб. Для этого берут 20 $см^3$ хлороформа и 20 $см^3$ ацетона, упаривают в вытяжном шкафу и обрабатывают, как описано в 7.4-7.6. При содержании углеводородов более 0,004 $мг/см^3$ и смолистых компонентов более 0,002 $мг/см^3$ выполняют его повторно и, в случае необходимости, выявляют и устраняют причину загрязнения реактивов.

7.2 Экстракция

Отвешивают 1 - 5 г донных отложений (содержащих не менее 0,1 мг нефтепродуктов) на технических весах и помещают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 25 $см^3$. Приливают 10 $см^3$ ацетона и экстрагируют в течение 10 мин., используя магнитную мешалку (4.1.12). По окончании экстракции смесь оставляют на 10-15 мин до полного оседания взвешенных частиц, после чего экстракт сливают в другую коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 50 $см^3$. Затем пробу донных отложений аналогичным образом последовательно экстрагируют еще 10 $см^3$ ацетона и дважды по 10 $см^3$ хлороформа. Экстракты объединяют, фильтруют через бумажный фильтр в стаканчик вместимостью 50 $см^3$, ополаскивая стенки колбы хлороформом .При высоком загрязнении донных отложений экстракцию хлороформом проводят 4-5 раз до получения неокрашенного экстракта.

Параллельно определяют влажность донных отложений, высушивая навеску 1-2 г до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С.

7.3 Очистка экстракта от серы

Объединенный ацетоно-хлороформный экстракт очищают от серы, несколько раз пропуская его через колонку с активированной медью (6.7) 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 $см^3$.

7.4 Тонкослойная хроматография

Экстракт оставляют в вытяжном шкафу при комнатной температуре для упаривания до объема около 2 $см^3$ и количественно переносят в стаканчик вместимостью 5-10 $см^3$, обмывая стенки хлороформом. Сконцентрированный экстракт оставляют в вытяжном шкафу до полного упаривания. Остаток растворяют в 0,2 $см^3$ хлороформа, ополаскивая им стенки стаканчика, и с помощью микропипетки вместимостью 0,1 $см^3$ или капилляра малыми порциями (0,01-0,02 $см^3$) наносят на полоску 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, заполненную подвижной фазой (6.8) под углом приблизительно 20°.

Через 3-5 мин., когда фронт подвижной фазы достигнет верхнего края сорбента, 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 слабым фиолетово-голубым, желтым и коричневато-голубым цветами*).

---

*) 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

7.5 Элюирование

Отмеченные участки сорбента с помощью скальпеля счищают в воронки с бумажными фильтрами. Смолы и асфальтены счищают в одну воронку. С помощью пипетки вместимостью 5 $см^3$ элюируют углеводороды небольшими (по 2-2,5 см) порциями CCl_4 в пробирки с притертыми пробками. Аналогичным образом элюируют хлороформом смолы и асфальтены. Окончательные объемы элюатов углеводородов и смолистых компонентов доводят в пробирках соответствующими растворителями до 10 $см^3$.

7.6 Измерение

7.6.1 Измерение ИК-поглощения элюатов углеводородов

Помещают элюаты углеводородов в кювету ИК-фотометра и фотометрируют, применяя для сравнения очищенный CCl_4 (6.1.2).

При использовании анализаторов АН-1, АН-2, КН-1 измеряют концентрацию углеводородов в элюате, считывая показания прибора. Если концентрация превышает величину 0,03 $мг/см^3$ (30 $мг/дм^3$) четыреххлористого углерода, разбавляют элюат этим же растворителем и повторяют измерение.

В случае применения ИК-фотометров других типов выполняют измерение концентрации углеводородов и элюате в соответствии с инструкцией по эксплуатации данного прибора.

7.6.2 Измерение интенсивности люминесценции элюатов углеводородов и смолистых компонентов

Интенсивность люминесценции элюатов углеводородов в CCl_4 измеряют на флюориметре при $\lambda_{возб.}$ = 300-400 нм и $\lambda_{люм}$ = 430-480 нм.

Интенсивность люминесценции элюатов смолистых компонентов в хлороформе измеряют при $\lambda_{возб}$ = 460-400 нм и $\lambda_{люм}$ = 520-540 нм. При высоком содержании смолистых компонентов (желтой или коричневой окраске элюата) проводят измерение интенсивности люминенсценции в разбавленном экстракте. Разбавление проводят до тех пор, пока концентрация не достигнет величин, в области которых сохраняется прямолинейная концентрационная зависимость (то есть последующее разбавление раствора приводит к уменьшению интенсив-

ности люминесценции).

Концентрации углеводородов и смолистых компонентов в элюатах находят по соответствующим градуировочным зависимостям (6 4)

8 Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию углеводородов или смолистых компонентов в анализируемой пробе донных отложений (C_x, мг/г с.о.) рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{C - C_д \ V}{m}, \qquad (1)$$

где С- концентрации углеводородов или смолистых компонентов в элюатах анализируемой пробы, найденные по градуировочным зависимостям, мг/см^3;

$C_д$ - концентрации углеводородов или смолистых компонентов в элюатах холостого опыта, найденные по градуировочным зависимостям, мг/см^3;

V - объем элюата, см^3,

m - навеска сухих донных отложений, взятая для анализа, г.

Если конструкцией используемого измерительного прибора предусмотрена компенсация показаний холостого опыта, допускается выполнение измерений относительно холостой пробы с соответствующей компенсацией.

Если проводилось разбавление элюата, результат измерения умножают на степень разбавления.

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$C_X \pm \Delta, \text{ мг/г с.о. } (P=0,95), \qquad (2)$$

где Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации определяемого компонента нефтепродуктов (таблица).

Численное значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности.

Общее содержание нефтяных компонентов находят как сумму углеводородов и смолистых компонентов.

9 Выполнение измерений по идентификации нефтяных и биогенных углеводородов

В случае необходимости после выполнения измерений концентраций углеводородов и смолистых компонентов в элюатах (7.1-7.6) и вычисления результатов (8), проводят идентификацию происхождения углеводородов и выделение их антропогенной составляющей с использованием газожидкостной хроматографии и спектрофлуориметрии.

9.1 Идентификация с помощью газожидкостной хроматографии

Элюаты углеводородов в четыреххлористом углероде упаривают в стаканчике вместимостью 10 $см^3$.Остаток растворяют в 0,05 $см^3$ н-гексана. С помощью микрошприца вместимостью 10 $мм^3$ отбирают 2 $мм^3$ элюата, вводят его в испаритель хроматографа и проводят разделение н-алканов в соответствии с 6.9.

В аналогичных условиях проводят хроматографическое разделение стандартной смеси н-алканов (6.5.2) и расшифровку хроматограмм, используя величины времен удерживания (6.9.3).

Рассчитывают величины CPi [*)], соотношения пристан/фитан, C_{15} / C_{16}.

В случае преобладания биогенных углеводородов величины этих отношений превышают 1.

[*)] CPi-соотношение между суммами площадей н-алканов с нечетным числом углеродных атомов к четным, рассчитанные по формуле

$$CPI = \frac{1}{2}\left(\frac{C_{25} - C_{31}}{C_{26} - C_{32}} + \frac{C_{25} - C_{31}}{C_{24} - C_{16}}\right), \qquad (3)$$

9.2 Идентификация с помощью спектров люминесценции

Элюаты смолистых компонентов в хлороформе помещают в кювету спектро-флюориметра 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.

10 Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности проводят по воспроизводимости результатов измерения содержания нефтяных компонентов в повторных рабочих пробах донных отложений. Периодичность контроля - не менее одной контрольной на 15-20 рабочих проб за период, в течение которого условия проведения анализа соответствуют условиям проведения контрольных определений.

Для проведения контроля выполняют определение углеводородов, смол и асфальтенов в основной и контрольной пробе с интервалом 1 - 3 сут.

Результат контроля признают удовлетворительным, если расхождение основного (C_{x1}) и контрольного (C_{x2}) определения не превышает норматива контроля ($K_в$):

$$| C_{x1} - C_{x2} | \leq K_в \qquad (4)$$

Норматив контроля рассчитывают по формуле:

$$K_в = 2{,}77\ \sigma(\dot{\Delta}) \qquad (P=0{,}95), \qquad (5)$$

где $\sigma(\dot{\Delta})$ - характеристика случайной составляющей погрешности для концентрации углеводородов, смол и асфальтенов, рассчитанной по формуле $(C_{x1}+ C_{x2})/2$ (таблица).

При превышении норматива повторяют определение с использованием второй контрольной пробы. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

11 Требования безопасности

11.1 При выполнении измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах донных отложений соблюдают требования безопасности, установленные в "Правилах по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета". -Л.: Гидрометеоиздат, 1983.

11.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении определений, относятся ко 2, 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

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

11.4 Определение следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. Оператор, выполняющий определение, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с используемыми растворителями.

12 Требования к квалификации операторов

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

Интерпретацию результатов оценки природы углеводородов по газохроматографическим и люминесцентным критериям должен выполнять специалист высокой квалификации с высшим образованием.

13 Затраты времени на проведение анализа

13.1 ИК-фотометрическое определение

На приготовление растворов и реактивов в расчете на 100 определений требуется 3,0 чел.-ч.

На установление градуировочной зависимости - 0,5 чел-ч.

На анализ единичной пробы - 2,0 чел.-ч.

На анализ серии из 6 проб - 6,0 чел.-ч.

13.2 Люминесцентное определение

На приготовление растворителей и реактивов в расчете на 100 определений требуется 4,0 чел.-ч.

На приготовление градуировочных растворов - 6 чел.-ч.

На установление градуировочных зависимостей - 1 чел-ч.

На анализ единичной пробы - 3,5 чел.-ч.

На анализ серии из 6 проб - 10,0 чел.-ч.

13.3 Идентификация нефтяных и биогенных углеводородов

На приготовление градуировочных растворов - 5 чел.-ч.

На анализ единичной пробы и интерпретацию результатов - 5 чел.-ч.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА РОССИИ ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 505
о метрологической аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации нефтяных компонентов в донных отложениях с идентификацией их состава и происхождения

ОСНОВАНА на выделении нефтяных компонентов из донных отложений последовательной 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 сорбента 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), смолистых компонентов - по интенсивности люминесценции ($\lambda_{возб}$ = 450-480 нм, $\lambda_{люм}$= 520-540 нм).

При повышенном содержании в донных отложениях тяжелых ароматических соединений предусмотрено количественное определение углеводородов по интенсивности люминесценции элюатов ($\lambda_{возб}$ =390 нм, $\lambda_{люм}$ =480 нм).

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

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.505-98.

АТТЕСТОВАНА в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1996-1997 гг. и метрологической экспертизы материалов в 1997 г.

В результате аттестации МВИ установлено:

1. МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Значения характеристик погрешности и ее составляющих (Р=0,95)

Компоненты	Диапазон измеряемых концентраций, С, мг/г с.о.	Характеристики составляющих погрешности, мг/г с.о.		Характеристика погрешности, Δ мг/г с.о.
		случайной, $\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
Углеводороды	0,09-0,22	0,02	0,01+0,05 С	0,04+0,02 С
Смолы и асфальтены	0,020-0,070	0,007	0,006	0,014

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 10 РД 52.24.505-98.

Дата выдачи: сентябрь 1997 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А.Назарова

gost.e-ecolog.ru