Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение органических веществ в почве и отходах производства и потребления

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1061—4.1.1062—01

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2001

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** органических веществ в почве и отходах производства и потребления: Сборник методических указаний.— М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2001.—27 с.

ISBN 5—7508—0312—0

1. Подготовлены д. б. н. А. Б. Малышевой, проф., д. м н. Н. В. Русаковым, к. х. н. Е. Г. Растянниковым, к. х. н. А. А. Беззубовым (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН).

2. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации – Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г. Г. Онищенко 18 июля 2001 г.

3. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 5—7508—0312—0

© Минздрав России, 2001
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2001

Предисловие

Учитывая многокомпонентность химического загрязнения, актуальность приобретает аналитический контроль, ориентированный на идентификацию возможно более широкого спектра загрязняющих веществ и последующее проведение целевых анализов по выбранным на его основе ведущим показателям. В связи с этим в последнее время внимание уделяется разработке многокомпонентных аналитических методов контроля на основе использования хромато-масс-спектрометрии. Настоящие методические указания позволяют, с одной стороны, проводить идентификацию широкого спектра летучих и труднолетучих органических соединений в почве, твердых бытовых и промышленных отходах, осадках сточных вод и т. д. и, с другой стороны, являются аналитическим методом контроля 12 летучих и 34 труднолетучих органических соединений. Эти методики также могут быть применены для решения разнообразных гигиенических задач, направленных на поиск неизвестных соединений, без решения которых невозможно оценить уровень загрязнения почвы или степень опасности отхода. Результаты исследований могут послужить основанием для проведения санитарно-гигиенических, технологических, рекультивационных и других мероприятий по охране здоровья человека и условий его жизнедеятельности.

д. б. н. А. Г. Малышева, проф., д. м. н. Н. В. Русаков

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации –
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
18 июля 2001 г.
МУК 4.1.1061—01
Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение летучих органических веществ в почве и отходах производства и потребления

Методические указания

1. Область применения

Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в почве и отходах предназначены для центров госсанэпиднадзора, санитарных лабораторий промышленных предприятий, лабораторий научно-исследовательских институтов, работающих в области гигиены окружающей среды. Методические указания разработаны с целью обеспечения аналитического контроля летучих органических веществ в почве и отходах для оценки соответствия уровня их содержания гигиеническим нормативам или требованиям. Методические указания могут быть использованы для оценки уровня загрязнения почвы и определения степени опасности твердых бытовых и промышленных отходов.

2. Общие положения

Настоящие методические указания дают возможность с использованием хромато-масс-спектрометрии идентифицировать и количественно определять 12 летучих органических соединений в почве и отходах производства и потребления в диапазоне концентраций 0,01—1,0 мг/кг. Методика метрологически аттестована.

Методические указания одобрены и рекомендованы к практическому использованию секциями: "Физико-химические методы

исследования объектов окружающей среды" и "Гигиена почвы и промотходов" при Проблемной комиссии "Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды".

Физико-химические свойства, масс-спектральные характеристики и гигиенические нормативы приведены в табл. 1.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 20 % при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение концентраций летучих органических веществ основано на извлечении их из почвы или отходов нагреванием, концентрировании на твердом полимерном адсорбенте, последующей термической десорбции с криогенным фокусированием в стеклянном капилляре, газохроматографическом разделении на кварцевой капиллярной колонке, идентификации по масс-спектрам и количественном определении по градуировочным характеристикам.

Нижний предел измерения ароматических углеводородов в массе пробы 1 г составляет 0,01 мкг, спиртов – 0,02 мкг, четыреххлористого углерода и других хлорсодержащих соединений – 0,03 мкг.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

5.1. Средства измерений

Хромато-масс-спектрометр с магнитным или квадрупольным масс-анализатором	
Компьютерная система, обеспечивающая сбор и хранение всех масс-спектров в процессе проведения хромато-масс-спектрометрического анализа	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Мерные колбы, вместимостью 50 и 100 см^3	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Микрошприц МШ-10М	ГОСТ 8043—75
Стеклянные пипетки, вместимостью 1, 2, 5, 10, 25 см^3	ГОСТ 29169—91
Секундомер СД пр. 1—2—000	ГОСТ 5072—79

Таблица 1

Физико-химические свойства*, масс-спектральные характеристики и гигиенические нормативы веществ

Наименование вещества	Формула	Мол. масса	$T_{кип}$ C°	Плотность г/см³	Растворимость, г/л			ПДК мг/кг	Масс-спектры							
					вода	этанол	эфир									
Бензол	C_6H_6	78,0	80,0	0,879	0,82			0,3	78 100	52 19	51 18	77 15	50 15	39 13	79 7	76 6
Толуол	C_7H_8	92,0	110,0	0,867	0,57			0,3	91 100	92 75	39 15	65 12	63 8	51 8	90 6	93 5
Этилбензол	C_8H_{10}	106,1	136,2	0,867	0,14			—	91 100	106 33	51 11	92 8	77 8	65 8	39 8	78 7
м,п-Ксилолы	C_8H_{10}	106,1	138,3	0,861	н. р	л. р	л. р	0,3	91 100	106 33	51 11	92 8	77 8	65 8	39 8	78 7
о-Ксилол	C_8H_{10}	106,1	144,4	0,880	н. р	л. р	л. р	0,3	91 100	106 33	51 11	92 8	77 8	65 8	39 8	78 7
Стирол	C_8H_8	104,15	145,2	0,906	т. р			0,1	104 100	103 40	78 30	51 26	77 18	105 9	52 9	50 8
Изобутанол	$C_4H_{10}O$	74,1	108,0	0,802	9,0			—	43 100	31 67	42 57	41 55	33 51	27 44	29 23	
Углерод четыреххлористый	CCl_4	153,81	76,8	1,632	0,8			—	117 100	119 97	121 31	47 29	82 24	35 24	84 16	
Бутанол	$C_4H_{10}O$	74,1	117,3	0,810	7,9			—	31 100	56 84	41 61	43 60	27 53	42 32	29 32	39 17
Хлороформ	$CHCl_3$	119,37	61,3	1,498	8,2			—	83 100	85 64	47 31	35 15	87 10	49 10	37 5	118 2
1,2-Дихлорэтан	$C_2H_2Cl_2$	98,25	83,7	1,258	0,92			—	27 100	62 92	49 56	63 31	64 30	98 24	51 18	100 14
Хлорбензол	C_6H_5Cl	112,6	132,0	1,107	0,49			—	112 100	77 50	114 32	51 16	50 15	38 8	113 7	

* Величины приведены из Справочника химика (1963), растворимость указана при температуре 20 °С.

5.2. Вспомогательные устройства

Гайки накидные с прокладками из витона (диаметр отверстия – 6,0 мм)
Колонка хроматографическая кварцевая капиллярная, длиной 60 м и внутренним диаметром 0,32 мм, покрытая неподвижной фазой SPB-1 (диметилполисилоксан) с толщиной пленки 1 мкм
Капилляр стеклянный U-образный, длиной 140 мм и диаметром 0,7 мм
Капилляр стеклянный толстостенный, длиной 200 мм, наружным диаметром 6,0 мм и внутренним диаметром 0,5 мм
Сосуд Дьюара стеклянный, высотой 80 мм и внутренним диаметром 25 мм
Ступка фарфоровая с пестиком
Трубки сорбционные из молибденового стекла, длиной 200 мм и внутренним диаметром 5,6 мм
Трубки из молибденового стекла полые, длиной 200 мм и внутренним диаметром 5,6 мм
Эксикатор
Электропечь трубчатая раздвижная, длиной 150 мм и диаметром 25 мм
Электропечь трубчатая, длиной 160 мм и диаметром 13 мм
Вкладыши для электропечей латунные разъемные, длиной 150 мм и 170 мм и внутренним диаметром по 7,0 мм каждый

5.3. Материалы

Заглушки из фторопласта для сорбционных трубок
Мешочки для активированного угля марлевые
Стекловата силанизированная

5.4. Реактивы

Азот жидкий
Активированный уголь любой марки
Бензол, х. ч. ГОСТ 5955—75
Бутанол, х. ч. ТУ 6—09—1708—77
Вода артезианская, дополнительно очищенная кипячением
Гелий газообразный марки А в баллоне ТУ 31—940—80
1,2-Дихлорэтан, х. ч. ТУ 6—09—2667—78

Изобутанол, х. ч.	ТУ 6—09—4354—77
м-Ксилол, х. ч.	ТУ 6—09—4556—77
о-Ксилол, х. ч.	ТУ 6—09—9156—76
п-Ксилол, х. ч.	ТУ 6—09—46—09—78
Силикагель КСК, крупнозернистый	
Стирол, х. ч.	ТУ 6—09—3998—78
Тенакс GC, зернением 0,2—0,25 мм фирмы "Altech Assciates", США	
Толуол, х. ч.	ГОСТ 5789—78
Углерод четыреххлористый, х. ч.	ГОСТ 20228—74
Хлорбензол, х. ч.	ГОСТ 646—73
Хлороформ, х. ч.	ГОСТ 20015 74
Этанол, х. ч.	ГОСТ 18300—72
Этилбензол, х. ч.	ГОСТ 9385—77

6. Требования безопасности

При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1.005—88.

При выполнении измерений с использованием хромато-масс-спектрометра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации приборов.

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на хромато-масс-спектрометре.

8. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТу 15150—69 при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 630 – 800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %;

• выполнение измерений на хромато-масс-спектрометре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовка сорбционных трубок, приготовление растворов, подготовка хроматографической системы, установление градуировочной характеристики, подготовка проб.

9.1. Приготовление сорбционных трубок

Сорбционную трубку заполняют полимерным сорбентом тенакс, закрывают концы тампонами из стекловаты, помещают в нагретую до 300 °С трубчатую раздвижную электропечь и выдерживают в токе гелия при скорости 15 см³/мин в течение 24 ч. По окончании кондиционирования трубки с заглушенными концами помещают для хранения в промытый и тщательно просушенный эксикатор, на дно которого насыпан слой сухого силикагеля КСК, а по бокам расположены марлевые мешочки с активированным углем.

9.2. Приготовление растворов

Исходные растворы бензола, бутанола,1,2-дихлорэтана, изобутанола, о-, м-, п-ксилолов, стирола, толуола, четыреххлористого углерода, хлорбензола, хлороформа и этилбензола для градуировки (с = 1 мг/см³). 50 мг каждого из указанных соединений вносят в мерные колбы, вместимостью 50 см³, доводят этанолом до метки и перемешивают. Срок хранения каждого раствора – 1 месяц при 4 °С.

Рабочие растворы для градуировки. В мерные колбы, вместимостью 100 см³, в соответствии с табл. 2, помещают исходные растворы каждого из соединений, доводят артезианской водой до метки и перемешивают. Срок хранения градуировочных растворов – 2 дня при 4 °С.

Таблица 2

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении летучих органических веществ в почве

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Обьем каждого исходного раствора (1 мг/см³), см³	1,0	2,0	4,0	10	20	40	100
Концентрация вещества в растворе, мг/см³	0,01	0,02	0,04	0,1	0,2	0,4	1,0
Количество вещества в 1 мм³, мкг	0,01	0,02	0,04	0,1	0,2	0,4	1,0

9.3. Подготовка хроматографической системы

На крышке термостата газового хроматографа устанавливают штатив с вертикально закрепленной на нем трубчатой электропечью, внутри которой помещают толстостенный стеклянный капилляр, к которому подводят газ-носитель гелий. Выход капилляра с помощью накидных гаек с прокладками из витона соединяют с U-образным стеклянным капилляром, который, в свою очередь, подсоединяют непосредственно к стеклянной капиллярной хроматографической колонке. После того как газовая линия хроматографической системы проверена на отсутствие утечек гелия, закрывают дверцу термостата хроматографа и проводят кондиционирование хроматографической колонки в токе гелия, поднимая температуру термостата со скоростью 5 °С/мин

до 250 °С. Колонку выдерживают при этой температуре в течение суток. После охлаждения термостата хроматографа до комнатной температуры выход колонки подсоединяют к молекулярному сепаратору масс-спектрометра и записывают нулевую линию. При отсутствии заметных флуктуаций система готова к работе.

9.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах летучих органических веществ. Она выражает зависимость площади пика (безразмерные компьютерные единицы) от количества (мкг) каждого соединения и строится по семи сериям градуировочных растворов. Учитывая нелинейность детектора полного ионного тока в диапазоне концентраций 0,01—1,0 мг/см^3, градуировочный график разбивают на два поддиапазона: 0,01—0,1 мг/см^3 и 0,1—1,0 мг/см^3.

Для построения градуировочного графика каждый из градуировочных растворов с помощью микрошприца, объемом 1 мм^3, вводят в середину трубки из молибденового стекла, заполненной 1,0 г сухого, неоднократно прокаленного (с целью устранения исходного загрязнения летучими органическими веществами) образца почвы или отхода. Далее пробу из этой трубки методом термической десорбции переводят в сорбционную трубку с тенаксом. Для этого трубки соединяют друг с другом, первую из них (с пробой) помещают в предварительно нагретую до 280—300 °С раздвижную трубчатую электропечь и в течение 10 мин пропускают через них гелий со скоростью 15 см^3/мин. По завершении этой операции сорбционную трубку отсоединяют.

Градуировку детектора полного ионного тока хромато-масс-спектрометра проводят при следующих условиях:

температура хроматографической колонки в течение первых 5 мин комнатная, затем программируется до 250 °С со скоростью 6,5 °С/мин;

температура термодесорбции	280—300 °С;
расход газа-носителя	1,8 см^3/мин;
ионизирующее напряжение в момент записи хроматограммы	20 В;
ионизирующее напряжение в момент записи масс-спектра	70 В;
ток эмиссии	50 мкА;
ускоряющее напряжение	3500 В;
температура ионного источника	270 °С;
температура сепаратора	200 °С;
диапазон сканируемых масс	25—236 а. е. м.;
скорость сканирования магнитного поля магнита	250 масс/сек.

Находящийся внутри термостата и соединенный с хроматографической колонкой U-образный стеклянный капилляр погружают в

сосуд Дьюара с жидким азотом. Затем, ослабив обжимные гайки, из холодной электропечи извлекают постоянно находящийся в ней толстостенный стеклянный капилляр и вместо него герметично закрепляют сорбционную трубку. В пространство между наружной стенкой сорбционной трубки и внутренней стенкой электропечи помещают термопару от испарителя хроматографа для контроля за температурой термодесорбции. Через 2—3 мин после вытеснения воздуха из сорбционной трубки включают электропечь, которая постепенно в течение 8—10 мин прогревается до 300 °С. Эту температуру выдерживают еще 1—2 мин, после чего нагрев отключают. В течение этого времени газ-носитель полностью освобождает сорбционную трубку от введенных в нее веществ и переносит их в U-образный охлажденный капилляр. По завершении термодесорбции и криогенного фокусирования жидкий азот убирают и U-образный капилляр на 10 сек погружают в стаканчик с налитой в него горячей водой (температура – не менее 90 °С), в результате чего вещества компактно переносятся в капиллярную хроматографическую колонку. После завершения хроматографического анализа нагрев термостата отключают, охлаждают хроматографическую колонку до комнатной температуры и извлекают охлажденную сорбционную трубку из электропечи, вставляя вместо нее толстостенный стеклянный капилляр.

На полученных хроматограммах с помощью программы интегрирования рассчитывают площади пиков соединений и по средним результатам из 4 измерений строят градуировочную характеристику для каждого из компонентов. Градуировку проводят раз в полгода и обязательно после ремонта хромато-масс-спектрометра.

9.5. Отбор проб

Пробы почвы и отходов отбирают методом конверта в соответствии с ГОСТом 17.4.4.02.84 в стеклянные емкости темного цвета с плотными крышками. Пробы хранят при 4 °С в течение недели.

10. Выполнение измерений

Отобранные точечные пробы извлекают из холодильника, выдерживают при комнатной температуре 2—3 ч, затем содержимое всех емкостей объединяют в фарфоровой ступке, аккуратно истирают пестиком конгломераты размером более 3—5 мм, переносят сыпучую массу в емкость с пробкой и тщательно перемешивают. Далее из этой массы гомогенизированной пробы 1 г образца фракции 0,5—1 мм помещают в полую трубку из молибденового стекла и

фиксируют его (образец) с обеих сторон тампонами из стекловаты. Перевод содержащихся в пробе веществ в сорбционную трубку с тенаксом и последующий хромато-масс-спектрометрический анализ проводят в соответствии с п. 9.4. Одновременно с началом проведения анализа включают компьютерную программу автоматического сканирования и сбора масс-спектрометрической информации. По окончании хроматографического анализа из массива масс-спектров формируют хроматограмму полного ионного тока, по которой проводят идентификацию обнаруженных соединений. Идентификация заключается в сравнении записанных масс-спектров со стандартными (см. табл. 1). Параллельно с проведением хромато-масс-спектрометрического анализа определяют влажность почвы, для чего 15 г материала помещают в химический стакан, высушивают его при температуре 105 ± 2 °С в течение 8 ч и доводят до постоянной массы, периодически, не менее 2--3 раз, взвешивая охлаждаемый до комнатной температуры стакан.

11. Вычисление результатов измерений

Абсолютное массовое количество каждого идентифицированного вещества (мкг) определяют по его градуировочной характеристике после компьютерного интегрирования хроматограммы полного ионного тока. Концентрацию вещества С в образце почвы (мг/кг) вычисляют по формуле:

$$C = K \cdot a, \text{ где}$$

a – абсолютное массовое количество вещества в пробе, определенное в 1 г пробы (мкг);

K – поправочный коэффициент, учитывающий влажность почвы (отходов)

$$K = \frac{100}{100 - W}, \text{ где}$$

W – влажность почвы (отходов) при комнатной температуре (%);

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0 - m} \cdot 100, \text{ где}$$

m_1 – масса влажной почвы (отходов) со стаканом (г);

m_0 – масса высушенной почвы (отходов) со стаканом (г);

m – масса стакана (г).

12. Оформление результатов измерений

Результаты анализа (измерений) представляют в виде: **С, мг/кг** ± 20 % или С $\pm 0{,}2$ С мг/кг.

13. Контроль погрешности измерений

Проводят контроль погрешности измерений содержания каждого вещества при помощи градуировочных растворов. Рассчитывают среднее значение результатов измерений содержания вещества, введенного в почвенный материал из градуировочного раствора, отнесенное к единице массы почвы (отходов) (кг):

$$\overline{C_{ni}} = \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n} C_{ni}\right) \text{, где}$$

n – число измерений содержания вещества, введенного из градуировочного раствора;

C_{ni} – результат измерения содержания вещества i-го измерения (мг/кг).

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение результата измерения концентрации каждого введенного органического вещества:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{I=1}^{N} (C_{ni} - \overline{C_{ni}})^2}{n-1}}$$

Рассчитывают доверительный интервал

$$\Delta \overline{C_{ni}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t \text{, где}$$

t – коэффициент нормированных отклонений, определяемый по таблицам Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95, и затем относительную погрешность определения концентраций:

$$\delta = \frac{\Delta \overline{C_{ni}}}{\overline{C_{ni}}} \cdot 100\,\%$$

Если $\delta \leq 20$ %, то погрешность измерений удовлетворительная.

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации –
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
18 июля 2001 г.
МУК 4.1.1062—01
Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение труднолетучих органических веществ в почве и отходах производства и потребления

Методические указания

1. Область применения

Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению труднолетучих органических веществ в почве, твердых бытовых и промышленных отходах предназначены для центров госсанэпиднадзора, санитарных лабораторий промышленных предприятий, лабораторий научно-исследовательских институтов, работающих в области гигиены окружающей среды. Методические указания разработаны с целью обеспечения аналитического контроля труднолетучих органических веществ в почве и отходах и оценки соответствия уровня их содержания гигиеническим нормативам или требованиям.

2. Общие положения

Настоящие методические указания дают возможность идентифицировать и количественно определять с помощью хромато-масс-спектрометрии 34 труднолетучих органических вещества в почве и отходах производства и потребления в диапазоне концентраций 0,01—1,0 мг/кг. Методика метрологически аттестована.

Методические указания одобрены и рекомендованы секциями: "Физико-химические методы исследования объектов окружающей среды" и "Гигиена почвы и промотходов" при Проблемной комиссии "Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды".

Физико-химические свойства приведены в табл. 1—3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ±20 % при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение концентраций труднолетучих органических веществ основано на извлечении их из почвы (отходов) экстракцией диэтиловым эфиром, концентрировании экстракта до органического масла, реэкстракции хлороформом, газохроматографическом разделении на кварцевой капиллярной колонке, идентификации по масс-спектрам и количественном расчете по градуировочным характеристикам.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

5.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с масс-селективным детектором с программным обеспечением HPG 1034 с MS Chem Station (серия DOS)	
Микрошприц, вместимостью 10 мм^3, МШ-10М	ГОСТ 8043—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770—74Е, 25336—82
Аттестованные образцы состава полициклических ароматических углеводородов, АОЗТ "Экрос"	
Стандартный образец фенола, АОЗТ "Экрос"	ГСО 7101—94
Аттестованные образцы хлорированных фенолов, АОЗТ "Экрос"	
Аттестованные образцы замещенных фенолов, АОЗТ "Экрос"	

Таблица 1

Физико-химические свойства полициклических ароматических углеводородов

Вещество	Формула	Молекулярная масса	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	Плотность, г/см³	Растворимость, г/дм³			Молекулярный ион, m/z
						вода	этанол	прочие орг. р-ли	
Нафталин	$C_{10}H_8$	128,17	80,3	217	1,17	0,03	42,0	л.р. эфир хлф, бзл	128
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	178,24	99,2	340	1,06	н. р.	20,0	р. эфир, хлф, бзл	178
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	178,24	216	342	1,25	н. р	0,76	р. эфир, хлф	178
Флуорантен	$C_{16}H_{10}$	202,26	110	251 (60)	—	н.р	т. р.	р. эфир, хлф, бзл	202
Пирен	$C_{16}H_{10}$	202,26	150	392	1,28	н.р	14,0	л.р. эфир, хлф	202
Хризен	$C_{18}H_{12}$	228,29	254	448	—	т.р	0,8	т.р.бзл, р. хлф	228

Таблица 2

Физико-химические свойства фенолов

Вещество	Формула	Молекулярная масса	$T_{кип.}$, °С	Плотность, г/см³	Растворимость, г/дм³			Молекулярный ион, m/z
					вода	этанол	прочие р-ли	
Фенол	C_6H_5OH	94,12	181,8	1,058	67	л. р	л. р. эфир хлф.	94
2-метилфенол (о-крезол)	$CH_3C_6H_4OH$	108,14	190,9	1,047	30	л. р	л. р. эфир р. хлф.	108
3-метилфенол (м-крезол)	$CH_3C_6H_4OH$	108,14	202,8	1,034	24,2	беск.	беск. эфир, р. хлф.	108
4-метилфенол (п-крезол)	$CH_3C_6H_4OH$	108,14	202,5	1,035	24	беск.	беск. эфир, р. хлф.	108
2,6-диметилфенол (2,6-ксиленол)	$(CH_3)_2C_6H_3OH$	122,17	212	1,076	р. гор.	р.	—	122
1,3-диоксибензол (резорцин)	$C_6H_4(OH)_2$	110,12	276,5	1,285	2290	2430	л. р. эфир, р. бзл.	110
2-хлорфенол	ClC_6H_4OH	128,56	175	1,235	28,5	р.	р. эфир	128
2,4-дихлорфенол	$Cl_2C_6H_3OH$	163,0	210	—	4,6	р.	р. эфир, хлф	162
2,6-дихлорфенол	$Cl_2C_6H_3OH$	163,0	219	—	—	Р.	р. эфир, хлф	162
2,4,5-трихлорфенол	$Cl_3C_6H_2OH$	197,44	246	—	—	—	—	196
2,4,6-трихлорфенол	$Cl_3C_6H_2OH$	197,44	244,5	1,49	0,8	л. р.	л. р. эфир	196
Пентахлорфенол	Cl_5C_6OH	266,33	310	1,978	н. р.	л. р.	л. р .эфир	266
м-Нитрофенол	$O_2NC_6H_4OH$	139,12	194 (70)	1,485	13,5	1950	л. р. эфир	139

Таблица 3

Физико-химические свойства органических кислот

Вещество	Формула	Молекулярная масса	$T_{кип.}$, °С	Плотность, г/см³	Растворимость, г/дм³			Характеристический ион, m/z
					вода	этанол	прочие орг. р-ли	
Гексановая	$C_6H_{12}O_2$	116,16	202	0,945	8,86	р.	р. эфир	60, 73
Гептановая	$C_7H_{14}O_2$	130,19	223	0,918	2,41	р.	р. эфир	60, 73
Октановая	$C_8H_{16}O_2$	144,22	237	0,910	2,5	беск.	беск. эфир, р. хлф.	60, 73, 129
Нонановая	$C_9H_{18}O_2$	158,24	254	0,906	т .р.	р.	р. эфир	60, 73, 129
Деканова я	$C_{10}H_{20}O_2$	172,27	269	0,886	т .р.	р.	р. эфир	60, 73, 129
Ундекановая	$C_{11}H_{22}O_2$	186,99	228 (75)	0,891	н. р.	т. р.	р. эфир	60, 73, 129
Додеканова	$C_{12}H_{24}O_2$	200,32	225 (100)	8,866	н. р.	134	л. р. эфир	60, 73, 129
Тридекановая	$C_{13}H_{26}O_2$	214,34	200 (24)	—	н. р.	л. р.	л. р. эфир	60, 73, 129
Тетрадекановая	$C_{14}H_{28}O_2$	228,38	200 (160	0,862	н. р.	44,9	т. р. эфир	60, 73, 129
Пентадекановая	$C_{15}H_{30}O_2$	242,41	212 (16)	0,842	0,01	15,6	р. эфир, р. хлф	60, 73, 129
Гексадекановая	$C_{16}H_{32}O_2$	265,43	342 (раз)	0,853	н. р.	93,0	р. эфир	60, 73, 129
Гептадекановая	$C_{17}H_{34}O_2$	270,45	227 (18)	0,858	н. р.	25,2	л. р .эфир	60, 73, 129
Октадекановая	$C_{18}H_{36}O_2$	284,48	232 (15)	0,847	0,34	25,0	л. р. эфир, р. хлф	60, 73, 129
Нонадекановая	$C_{19}H_{38}O_2$	298,49	243 (15)	—	н. р.	т. р	р. эфир	60, 73, 129
Эйкозановая	$C_{20}H_{40}O_2$	312,52	257 (15)	0,824	н. р.	4,5	л. р. эфир	60, 73, 129

5.2. Вспомогательные устройства

Колонка кварцевая капиллярная длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм, покрытая неподвижной фазой НР-5 (полиметилсилоксан с 5 % фенильных групп) с толщиной пленки 0,25 мкм	
Колбы с оттянутым дном, емкостью 25 см^3	ГОСТ 10394—72
Микрососуды с узким коническим дном типа Microvial фирмы Хьюлетт-Паккард	
Баня водяная	ТУ 61—1—423—72
Шкаф сушильный электрический 2В-151	
Дистиллятор	ТУ 61—1—721—79
Набор сит для ситового анализа	

5.3. Материалы и реактивы

Эфир серный для наркоза, стабилизированный, Госфармакопея	
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Хлороформ, х. ч.	ТУ 6—09—4263—76
Гелий газообразный, очищенный, марки А	ТУ 51—940—60
Стекловата	
Гексановая (капроновая) кислота, ч.	ТУ 6—09—126—75
Гептановая (энантовая) кислота, ч.	ТУ 6—09—613—76
Октановая (каприловая) кислота, ч.	ТУ 6—09—529—75
Нонановая (пеларгоновая) кислота, ч.	ТУ 6—09—531—75
Декановая (каприновая) кислота, ч.	ТУ 6—09—320—75
Ундекановая кислота, ч.	ТУ 6 09 18 53—79
Додеканова (лауриновая) кислота, ч.	ТУ 6—09—612—76
Тридекановая кислота, ч.	ТУ 6—09—18—55—59
Тетрадекановая (миристиновая) кислота, ч.	ТУ 6—09—127—75
Пентадекановая кислота, ч.	ТУ 6—09—18—16—76
Гексадекановая (пальмитиновая) кислота, ч.	ТУ 6—09—4132—75
Гептадекановая кислота, ч.	
Октадекановая (стеариновая) кислота, ч.	ГОСТ 9419—78
Нонадекановая кислота, ч.	ТУ 6—09—1720—72
Эйкозановая (арахиновая) кислота, ч.	ТУ 6—09—1674—72
м-нитрофенол, ч. д. а.	ТУ 6—09—4530—77
Нафталин, х. ч.	ТУ 6—09—40—949—86
Антрацен, х. ч.	ТУ 6—09—4465—77
Ацетонитрил, х. ч.	ТУ 6—09—4326—76
Этанол для хроматографии	ТУ 6—09—1710—77
Песок речной или карьерный	

6. Требования безопасности

6.1. При выполнении измерений концентраций труднолетучих органических веществ с использованием хромато-масс-спектрометра следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации хромато-масс-спектрометра.

6.2. При работе с реактивами соблюдают необходимые меры безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1.005—88 и ГОСТу 12.1.007—76.

6.3. Диэтиловый эфир является наркотическим средством, вызывающим раздражение дыхательных путей, относится к IV классу опасности (ПДК = 0,6 мг/м^3). При работе с этим растворителем следует соблюдать меры безопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.007—76.

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов на хромато-масс-спектрометре допускаются лица, имеющие квалификационную группу по работе на установках с высоким напряжением не ниже четвертой, прошедшие соответствующий курс обучения и знающие устройство и правила эксплуатации прибора.

8. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %;
- *выполнение измерений на хромато-масс-спектрометре* проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

9. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовку хроматографической колонки и установление градуировочной характеристики.

9.1. Приготовление растворов

Исходный раствор нафталина, антрацена для градуировки (с = 1 мг/см^3). Навеску полициклического ароматического углеводорода в количестве 100 мг вносят в мерную колбу, вместимостью

100 см³, приливают хлороформ до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения исходного раствора – 30 дней в холодильнике.

Рабочий раствор № 1 нафталина, антрацена (с = 0,2 мг/см³) 20 см³ исходного раствора вносят в мерную колбу, вместимостью 100 см³, приливают хлороформ до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения исходного раствора – 7 дней в холодильнике.

Рабочий раствор № 2 фенантрена, флуорантена, пирена и хризена (с = 0,2 мг/см³). В качестве рабочих растворов используют стандартные растворы этих полициклических ароматических углеводородов. Срок хранения рабочего раствора – 1 год в холодильнике.

Исходный раствор фенола (с = 1 мг/см³). Содержимое ампулы ГСО фенола (0,1 г) вносят в мерную колбу, вместимостью 100 см³, доводят уровень этанолом до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения рабочего раствора – 30 дней в холодильнике.

Рабочий раствор № 3 фенола (с = 0,1 мг/см³). 10 см³ исходного раствора фенола вносят в мерную колбу, вместимостью 100 см³, доводят уровень этанолом до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения рабочего раствора – 7 дней в холодильнике.

Рабочий раствор № 4 хлорированных фенолов (с = 0,1 мг/см³). Содержимое 5 ампул (каждая с концентрацией 500 мкг/см³, объемом 1 см³), переносят в мерную колбу, вместимостью 25 см³, доводят этанолом до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения рабочего раствора – 30 дней при 4 °С.

Исходные растворы органических кислот (с = 1 мг/см³). 100 мг органической кислоты вносят в мерную колбу, вместимостью 100 см³, доводят уровень хлороформом до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения исходных растворов – 30 дней при 4 °С.

Рабочие растворы органических кислот № 5 (с = 0,1 мг/см³). 10 см³ исходного раствора органической кислоты вносят в мерную колбу, вместимостью 100 см³, доводят уровень хлороформом до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения рабочего раствора – 30 дней при 4 °С.

9.2. Подготовка хроматографической колонки

Кварцевую капиллярную колонку предварительно кондиционируют, нагревая в термостате хроматографа ступенчато с 70 °С до 270 °С и выдерживая при этой температуре в течение 4 ч. По охлаждении термостата хроматографа до комнатной температуры выход колонки подсоединяют к устройству сопряжения с масс-селективным детектором, создают разряжение в масс-селективном детекторе и записывают нулевую линию при параметрах проведения хроматографиче-

ского анализа. При отсутствии заметных флуктуаций (не более 0,1 % при масштабе измерений 200.000) приступают к работе.

9.3. Подготовка песка

Песок речной или карьерный, проходящий через сито № 1, промывается дистиллированной водой и высушивается в сушильном шкафу при 150 °С в течение 2 ч.

9.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают по 5 сериям градуировочных растворов полициклических ароматических углеводородов, фенолов и органических кислот. Она выражает зависимость площади пика (безразмерные компьютерные единицы) от концентрации каждого соединения (мкг/г или мг/кг).

Каждую серию, состоящую из 6 градуировочных растворов, готовят в мерных колбах на 25 см³. Для этого в каждую колбу вносят пипеткой рабочие растворы соответствующих труднолетучих органических веществ в соответствии с таблицами 4, 5 и 6, доводят соответствующим растворителем до метки и перемешивают.

Таблица 4

Градуировочные растворы для установления градуировочных характеристик при определении концентраций полициклических ароматических углеводородов (ПАУ)

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем рабочих растворов № 1, № 2 (с = 0,2 мг/см³), см³	0	0,125	0,625	1,25	6,25	12,5
Концентрация ПАУ, мг/см³	0	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1

Таблица 5

Градуировочные растворы для установления градуировочных характеристик при определении концентраций фенолов

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем рабочих растворов № 3, № 4, (с = 0,1 мг/см³), см³	0	0,25	1,25	2,5	12,5	25,0
Концентрация фенолов, мг/см³	0	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1

Таблица 6

Градуировочные растворы для установления градуировочных характеристик при определении концентраций органических кислот

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем рабочих растворов № 5 (с = 0,1 мг/см³), см³	0	0,25	1,25	2,5	12,5	25,0
Концентрация органических кислот, мг/см³	0	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1

Для построения градуировочной характеристики в коническую колбу, емкостью 10 см³, вносят 1 г прокаленного песка и вводят в него микрошприцем 10 мм³ градуировочного раствора, закрывают пробкой и встряхивают. Затем песок экстрагируют 3 см³ диэтилового эфира в течение 20 мин при периодическом встряхивании, диэтиловый эфир сливают декантацией и операцию повторяют еще дважды (органические кислоты извлекаются в количестве не менее 90 %, фенолы – 94 %, ПАУ – 98 %). Объединенный эфирный экстракт фильтруют через стекловату и упаривают на водяной бане при 45—50 °С сначала в колбочке с оттянутым дном, затем в микрососуде. К органическому маслу приливают 4 мм³ хлороформа и 2 мм³ полученного экстракта анализируют на газовом хроматографе с масс-селективным детектором.

Условия проведения хромато-масс-спектрометрического анализа:

температура испарителя 220 °С;
температура интерфейса 280 °С;
температура колонки 2 мин при 70 °С;
затем нагрев со скоростью 5 °С/мин до температуры 180 °С, после чего нагрев со скоростью 10 °С/мин до 270 °С и, наконец, выдержка при 270 °С в течение 20 мин;
общее время анализа 53 мин;
задержка деления потока при вводе образца 0,5 мин.

Масс-спектры электронного удара органических соединений получают при следующих параметрах:

энергия ионизирующих электронов 70 эв;
диапазон сканирования масс 33—550 m/z;
температура масс-селективного детектора 172 °С;
число сканирований в секунду 1,2;
число выборок 2;
напряжение на электронном умножителе 1635 в;
ток эмиссии 50 мкА.

Идентификацию труднолетучих органических соединений осуществляют с помощью библиотечного поиска в библиотеке NBS-54 компьютера и по временам удерживания. Интегрируют площади пиков, полученных по извлеченным молекулярным ионам для полициклических ароматических углеводородов и фенолов и по характеристическим ионам для органических кислот; по средним результатам из 5 серий градуировочных растворов строят градуировочную характеристику для каждого соединения. Градуировку проводят один раз в полгода.

9.5. Условия отбора проб

Пробы почвы (отходов) отбирают методом конверта в соответствии с ГОСТом 17.4.4.02.84 в стеклянные емкости темного цвета с плотными крышками. Пробы хранят при 4 °С в течение недели.

10. Выполнение измерений

Отобранные точечные пробы извлекают из холодильника, выдерживают при комнатной температуре 2—3 ч, затем объединяют в одной емкости, растирают в фарфоровой ступке, просеивают и тщательно перемешивают. 1 г объединенной пробы помещают в коническую колбу, емкостью 10 $см^3$, и анализируют как описано в п. 9.4.

Параллельно проводят определение влажности образца, для чего 15 г материала помещают в химический стакан, высушивают его при температуре 105 °С в течение 8 ч и доводят до постоянной массы, периодически, не менее 2—3 раз, взвешивая охлажденный до комнатной температуры стакан.

11. Обработка (вычисление) результатов

Концентрацию каждого идентифицированного соединения (мг/кг) определяют по соответствующей градуировочной характеристике после компьютерного интегрирования хроматограммы, соответствующего извлечения молекулярного или характеристических ионов.

Концентрацию вещества C в образце (мг/кг) вычисляют по формуле:

$$C = K \cdot a, \text{ где}$$

a – абсолютное массовое количество вещества в пробе (мкг), определенное в 1 г пробы;

K – поправочный коэффициент, учитывающий влажность почвы (отходов).

$$K = \frac{100}{100 - W}$$, где

W – влажность почвы (отходов) при комнатной температуре (%):

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0 - m} \cdot 100$$, где

m_1 – масса влажной почвы (отходов) со стаканом (г);

m_0 – масса высушенной почвы (отходов) со стаканом (г);

m – масса стакана (г).

12. Оформление результатов измерений

Результаты анализа (измерений) представляют в виде: C, мг/кг ± 20 % или $C \pm 0{,}2\,C$ мг/кг.

13. Контроль погрешности измерений

Проводят контроль погрешности измерений содержания каждого вещества при помощи градуировочных растворов. Рассчитывают среднее значение результатов измерений содержания вещества, введенного в почвенный материал из градуировочного раствора, отнесенное к единице массы почвы (отходов) (кг):

$$\overline{C_{ni}} = \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n} C_{ni}\right)$$, где

n – число измерений содержания вещества, введенного из градуировочного раствора;

C_{ni} – результат измерения содержания вещества i-го измерения, мг/кг.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение результата измерения концентрации каждого введенного органического вещества:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{I=1}^{n} (C_{ni} - \overline{C_{ni}})^2}{n-1}}$$

Рассчитывают доверительный интервал

$$\Delta \overline{C_{ni}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t \text{ , где}$$

t – коэффициент нормированных отклонений, определяемый по таблицам Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Затем – относительную погрешность определения концентраций:

$$\delta = \frac{\Delta \overline{C_{ni}}}{\overline{C_{ni}}} \cdot 100\,\%$$

Если $\delta \leq 20$ %, то погрешность измерений **удовлетворительная.**

gost.e-ecolog.ru