

# ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ-  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ  
МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

THE URALS SCIENTIFIC  
RESEARCH INSTITUTE  
OF METROLOGY-  
STATE SCIENTIFIC  
METROLOGICAL CENTRE

620219, Екатеринбург.  
ГСП-824,  
ул. Красноармейская, 4

4, Krasnoarmeyskaya st.,  
Ekaterinburg,  
620219 RUSSIA

Факс: (3432)55-20-39  
Телефон: (3432)55-26-18  
Email: lamsis.mplik.ru

Факс: (3432)55-20-39  
Phone: (3432)55-26-18  
Email: lamsis.mplik.ru

## СВИДЕТЕЛЬСТВО № 02.15.110/2000 CERTIFICATE

### об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений содержаний бенз(а)пирена в пробах организованных промышленных выбросов в атмосферу от источников топливно-энергетического комплекса, отопительных систем, алюминиевого и строительного производств с применением метода высокоэффективной жидкостной хроматографии.

разработанная Госкомприроды Иркутской области, Лимнологическим институтом СО РАН и Научно-исследовательским институтом биологии при Иркутском государственном университете.

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов разработки методики выполнения измерений.

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазон измерений, значения характеристики относительной погрешности при доверительной вероятности  $P=0.95$

Содержание бенз(а)пирена, нг	Характеристика относительной погрешности (границы, в которых находится погрешность измерений), $\pm\delta\%$
от 30 до 150 вкл	22

## 2. Значения нормативов контроля

2.1. Значения нормативов оперативного контроля случайной составляющей относительной погрешности (сходимости и воспроизводимости) при доверительной вероятности  $P=0.95$

Содержание бенз(а)пирена, нг	Норматив оперативного контроля сходимости, $d_{отн}, \%$ (для двух результатов параллельных определений, $n=2$ )	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D_{2отн}, \%$ (для двух результатов измерений, $m=2$ )	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D_{3отн}, \%$ (для трех результатов измерений, $m=3$ )
от 30 до 150 вкл	11	30	36

2.2. Значения норматива оперативного контроля относительной погрешности при проведении контроля с применением образцов

Содержание бенз(а)пирена, нг	Норматив оперативного контроля погрешности $K_{отн}, \%$ (для доверительной вероятности $P=0.95$ )	Норматив оперативного контроля погрешности $K_{отн}, \%$ (для доверительной вероятности $P=0.90$ )
от 30 до 150 вкл	22	18

2.3 Значения норматива оперативного контроля погрешности при проведении контроля методом добавок

Норматив оперативного погрешности, (допускаемое значение разности между результатом контрольного измерения экстракта пробы с добавкой -  $X'$ , экстракта пробы -  $X$  и величиной добавки -  $C$ ) рассчитывают по формулам:

- при проведении внутрилабораторного контроля ( $P = 0.90$ )

$$K_{д} = 0.84 \sqrt{(\Delta_{X'X})^2 + (\Delta_X)^2}, \text{ нг}$$

- при проведении внешнего контроля ( $P = 0.95$ )

$$K_{д} = \sqrt{(\Delta_{X'X})^2 + (\Delta_X)^2}, \text{ нг},$$

$$K_{д} = \sqrt{(\Delta_{X'X})^2 + (\Delta_X)^2}, \text{ нг},$$

где  $\Delta_X, \Delta_{X'}$ , (нг) - значения характеристики погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию бенз(а)пирена в экстрактах пробы и пробы с добавкой, соответственно;

$\Delta_X = 0.01 \delta_X X$  ( $X$  - содержание бенз(а)пирена в экстракте пробы);

$\Delta_{X'} = 0.01 \delta_{X'} X'$  ( $X'$  - содержание бенз(а)пирена в экстракте пробы с добавкой).

Значения  $\delta_X (\delta_{X'})$  приведены в разделе 1.

3. Дата выдачи свидетельства 26 июля 2000г.

Срок действия до 26 июля 2001г.

Зам. директора по научной работе



И.Е.Добровинский

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**УТВЕРЖДАЮ**  
Заместитель Председателя  
Государственного комитета РФ  
по охране окружающей среды  
\_\_\_\_\_ А.А.Соловьянов

" \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2000 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ**

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ  
БЕНЗ(а)ПИРЕНА В ПРОБАХ ОРГАНИЗОВАННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ  
ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ ОТ ИСТОЧНИКОВ ТОПЛИВНО-  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА, ОТОПИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ,  
АЛЮМИНИЕВОГО И СТРОИТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВ МЕТОДОМ  
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

**Методика допущена для целей государственного экологического  
контроля.**

**МОСКВА  
2000 г.**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ЛИМНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

“УТВЕРЖДАЮ” Председатель Госкомприроды Иркутской области, к.т.н.,  _____ А.Л.Малевский 1999 г “ ___ ” _____	УТВЕРЖДАЮ” Директор научно- исследовательского института биологии при ИГУ, профессор, д.б.н.  _____ О.М.Кожова 1999 г “ ___ ” _____	“УТВЕРЖДАЮ” Директор ЛИН СО РАН чл.-корр. РАН  _____ М.А. Грачев 1999 г “ ___ ” _____
---	--	--

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ  
БЕНЗ[А]ПИРЕНА В ПРОБАХ ОРГАНИЗОВАННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ  
ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ ОТ ИСТОЧНИКОВ ТОПЛИВНО-  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА, ОТОПИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ,  
АЛЮМИНИЕВОГО И СТРОИТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВ  
С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ  
ХРОМАТОГРАФИИ**

Руководитель темы,  
с.н.с., к.х.н.  
А.Г.Горшков

ИРКУТСК - 1999

**СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ:**Ответственные исполнители:

ЛИН СО РАН, с.н.с., к.х.н

**А.Г.Горшков**

(составление технического задания хроматографических исследований, разработка метода хроматографического анализа, выполнение эксперимента по анализу проб, обсуждение результатов, написание и оформление документов методики)

ИНУС при ИГУ, заслуженный деятель науки РФ, профессор, д.т.н.

**А.Н.Смагунова**

(составление технического задания метрологических исследований, обсуждение результатов, написание документов методики)

НИИБиологии при ИГУ, с.н.с., к.х.н.

**Л.И.Белых**

(составление технического задания исследований по отбору проб, выполнение эксперимента по отбору проб, подготовки проб для анализа, обсуждение результатов, написание документов методики)

Исполнители:

ЛИН СО РАН, вед. инженер-технолог

**Н.Ю.Кузьмина**

(выполнение хроматографического анализа)

ИНУС при ИГУ, с.н.с., к.х.н.

**Е.Н.Коржова**

(расчет метрологических характеристик)

ИГУ, химический факультет, студентка

**Ю.М.Малых**

(обработка проб)

Ученый секретарь ЛИН СО РАН,  
к.б.н.

**Т.И.Земская**

	РАЗДЕЛ	стр.
1.	Назначение и область применения	5
2	Требования к погрешности измерения	5
3	Метод измерения	5
4	Характеристика погрешности измерений и нормативы оперативного контроля	6
5	Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы	6
5.1	Средства измерений	6
5.2	Вспомогательные устройства и посуда	7
5.3	Реактивы и материалы	7
6	Требования безопасности	8
7	Требования к квалификации оператора	8
8	Условия выполнения измерений	8
9	Подготовка к выполнению измерений	8
9.1	Подготовка посуды	8
9.2	Подготовка растворителей и элюентов	9
9.2.1	Очистка n-гексана	9
9.2.1.	Приготовление элюентов	9
9.3.	Приготовление образцов сравнения	10
9.4	Градуировка хроматографа	10
9.5.	Контроль градуировки	11
9.6.	Подготовка пробы для анализа	12
9.6.	Подготовка экстракта для анализа	12
10.	Выполнение измерений	13
10.1.	Условия записи хроматограмм	13
10.2.	Идентификация пика Б[а]П	13
10.3.	Проведение контрольного (холостого) опыта	14
11.	Обработка результатов измерений	14
11.1.	Вычисление массы Б[а]П в аликвоте экстракта	14
11.2.	Вычисление массы Б[а]П в экстракте пробы	14
12.	Оформление результатов анализа Б[а]П в экстракте	15

13.	Контроль точности результатов измерений	15
13.1.	Оперативный контроль сходимости	15
13.2.	Контроль воспроизводимости результатов анализа	16
13.1.	Контроль правильности результатов анализа	16
13.3.1.	Контроль погрешности измерения массы Б(а)П с помощью синтетических образцов, имитирующих нагруженные сорбционные материалы	16
13.3.2.	Контроль погрешности измерения массы Б(а)П в экстрактах реальных проб с применением метода добавок	18

## 1. Назначение и область применения

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерения массы бенз[а]пирена (Б[а]П) в сорбционных материалах проб организованных выбросов в атмосферу от источников топливно-энергетического комплекса, отопительных систем, алюминиевого и строительного производств методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) при содержании Б[а]П в диапазоне 30-150 нг. Если масса Б[а]П в экстракте находится за пределами границы диапазона настоящей методики, то допускается изменение степени концентрирования экстракта, чтобы масса Б[а]П соответствовала регламентированному диапазону. Результат количественного определения Б[а]П в пробе ( $X$ , нг) и значение характеристики погрешности ( $\Delta$ , нг) корректируется на величину кратную концентрированию экстракта.

Методика предназначена для определения Б[а]П в экстрактах проб промышленных выбросов в атмосферу с целью контроля (инвентаризации) источников загрязнения. Отбор проб производится по ранее аттестованным методикам.

## 2. Требования к погрешности измерения

Погрешность измерения соответствует нормам, регламентируемым в РД 52.04.59-85, согласно которым относительная погрешность измерения массовой концентрации загрязняющих веществ в промышленных выбросах при доверительной вероятности  $P=0.95$  не должна превышать  $\pm 25\%$  (относительное стандартное отклонение  $Sr=12.5\%$ ).

## 3. Метод измерения

Измерение массы Б[а]П выполняют методом микроколоночной ВЭЖХ на колонках с сорбентом, типа «Nucleosil 5-C18, РАН», в режиме изократического элюирования и двухволновой УФ-детекцией при 284 и 296 нм с идентификацией пика Б[а]П на хроматограммах по двум критериям: время удерживания и спектральное отношение. Массу Б[а]П определяют по способу внешней стандартизации.



#### 4. Характеристика погрешности измерений и нормативы оперативного контроля

Таблица 4.1

Диапазоны значения метрологических характеристик погрешности и  
нормативов оперативного контроля случайной составляющей погрешности

Диапазон определяемых содержаний Б[а]П, нг	Характеристика погрешности, $\Delta$ , нг, (P=0.95)	Случайная составляющая погрешности		Нормативы контроля сходимости ( $d_2$ ) и воспроизводимости ( $D_2, D_3$ )		
		$S_r$ , сходимости	$S_r$ , воспроизводимости	$d_2$ , P=0.95, n=2	$D_2$ , P=0.95, m=2	$D_3$ , P=0.95, m=3
30-150	0.220 X*	0.041	0.110	0.114 X	0.305 X	0.364 X

Примечание: \*X - результат измерения содержания Б[а]П (нг) в экстракте.

#### 5. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

##### 5.1. Средства измерений

Хроматограф жидкостный “Милихром А-02” с колонкой хроматографической из нержавеющей стали, заполненной обращенно-фазным сорбентом модифицированным для разделения ПАУ (Nucleosil 5-C18, РАН) с эффективностью не менее 3000 т.т. по пику Б[а]П).	ТУ 25-7405.0009-89
Весы аналитические лабораторные ВЛР-200	ГОСТ 24104 - 80Е
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5, 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 20292-74
Колбы мерные вместимостью 50, 100, 250 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770-74
Цилиндры мерные вместимостью 50, 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770-74Е

Б[а]П, степень чистоты 99,98%, Supelco (Швейцария)  
 ГСО состава Б[а]П в *n*-гексане, с массовой концентрацией 100  
 мкг/см<sup>3</sup> (погрешность 5 %, P=0.95), АО «Экрос», С.-Петербург,  
 Россия ГСО 7064-93  
 Микрошприц вместимостью 50, 100 мм<sup>3</sup>, «Hamilton», США

### 5.2 Вспомогательные устройства и посуда

Ультразвуковая ванна, SANOREX ТК-52,  
 Vandelin electronic, Германия  
 Делительная воронка 1000 см<sup>3</sup> ГОСТ 23932-79Е  
 Дефлегматор ГОСТ 9425-60  
 Испаритель вакуумный ротационный ТУ 25-11-917-76  
 Колбы плоскодонные конические с шлифованной пробкой  
 вместимостью 25 см<sup>3</sup>, 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup>. ГОСТ 25336-82  
 Колбы яйцевидные объемом 25 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup> с пробкой ГОСТ 25336-82  
 стакан химический объемом 100 см<sup>3</sup>  
 Насадка Вюрца ГОСТ 9425-60  
 Насос водоструйный ГОСТ 110696-63  
 Холодильник Либиха ГОСТ 9499-60  
 Шкаф сушильный СНОЛ ГОСТ 13474 - 79

### 5.3 Реактивы и материалы

*n*-Гексан, х.ч. ТУ 6-09-3375-78  
 Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72  
 Кислота серная ( $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup>), хч ГОСТ 4204-77  
 Ацетонитрил для ВЭЖХ, «Криохром» сорт 1  
 Метанол, хч ГОСТ 6995-77  
 Гелий газообразный очищенный марки В ТУ 51-940-80

Примечание: Допускается использование средств измерений, оборудования и материалов, отличных от указанных в перечне, но не уступающих им по метрологическим и техническим характеристикам.

## 6. Требования безопасности

При выполнении измерений по настоящей методике должны быть соблюдены следующие требования безопасности:

- в соответствии с “Руководством по эксплуатации” хроматографа;
- в соответствии с правилами работы в химических лабораториях (ГОСТ 12.1.018-86, ГОСТ 12.1.007-76, ГОСТ 12.1.019-79)

## 7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже лаборанта - химика, навыки и опыт работы в химической лаборатории, прошедших обучение хроматографическим методам анализа, стажировку на хроматографе “Милихром А-02” и изучивших настоящую методику.

## 8. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха от 18 до 25 °С;
- атмосферное давление 84-107 кПа (630-800 мм рт.ст);
- относительная влажность воздуха от 30 до 80 %;
- напряжение переменного тока, питающего хроматограф, (220±22) В,
- частота сети (50±1) Гц.
- должна быть исключена возможность попадания прямого солнечного света на хроматограф.

## 9. Подготовка к выполнению измерений

### 9.1. Подготовка посуды

Посуду, используемую для анализа, вначале ополаскивают ацетоном, тщательно моют моющими средствами, хромовой смесью, последовательно ополаскивают проточной и дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре 200 °С. Стеклопосуду, которое находилось в контакте с высокими концентрациями Б[а]П, не использу-

ют при работе по этой методике без предварительного прогрева при 450 °С перед выполнением измерений.

## 9.2. Подготовка растворителей и элюентов

Разрешается использовать растворители, содержащие Б[а]П не более 10 нг на используемый объем, что гарантируется регулярным проведением контрольных (“холостых”) опытов по п. 10.8.2.

Для контроля чистоты *n*-гексана, используемого для экстракции по п.9.6., растворитель, взятый в объеме 45-90 см<sup>3</sup>, анализируют методом ВЭЖХ как реальный экстракт по п. 9.6, 10.1-10.6 и 11.1. Если обнаруженное количество Б[а]П превышает 10 нг на используемый объем, то проводят очистку *n*-гексана по п.9.2.1.

### 9.2.1. Очистка *n*-гексана

К 750 см<sup>3</sup> *n*-гексана в делительной воронке вместимостью 1000 см<sup>3</sup> приливают 50 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, смесь встряхивают в течение 10 мин и оставляют на 5-10 мин для расслоения фаз. Затем нижний слой серной кислоты сливают в стакан вместимостью до 100 см<sup>3</sup>. Процедуру встряхивания *n*-гексана с серной кислотой повторяют (2-3 раза) до прекращения окрашивания кислоты. Очищенный *n*-гексан промывают дистиллированной водой до нейтральной величины рН, сушат над безводным хлоридом кальция и перегоняют. Контроль чистоты *n*-гексана проводят по п.10.8.2.

### 9.2.2. Приготовление элюентов

*Элюент 1* - смесь метанола и воды в соотношении 80:20 (об/об).

Мерным цилиндром переносят 80 см<sup>3</sup> метанола в колбу вместимостью до 150 см<sup>3</sup>, затем пипеткой добавляют 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, смесь перемешивают.

*Элюент 2* – смесь ацетонитрила и воды в соотношении 70:30 (об/об).

Мерным цилиндром переносят 70 см<sup>3</sup> ацетонитрила в колбу вместимостью до 150 см<sup>3</sup>, затем мерным цилиндром добавляют 30 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, смесь перемешивают

Элюенты 1 и 2 хранят в закрытой колбе при температуре +5 °С до одного месяца. Перед использованием элюент дегазируют, барботируя через него гелий в течение 0.5 мин.

## 9.3. Приготовление образцов сравнения

9.3.1. Раствор № 1 (головной раствор Б[а]П в метаноле 15 мкг/см<sup>3</sup>)

9.3.1.1. Навеску Б[а]П, 1.5 мг с точностью взвешивания  $\pm 0,05$  мг переносят в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , постепенно ее растворяют, добавляя порции метанола (ацетонитрила) по  $20\text{-}30 \text{ см}^3$ ; объем полученного раствора доводят до метки на колбе растворителем.

9.3.1.2. Раствор Б[а]П в гексане с массовой концентрацией  $100 \text{ мкг/см}^3$  (ГСО 7064-93) объемом  $7,5 \text{ см}^3$  переносят в круглодонную колбу вместимостью  $25 \text{ см}^3$  и выпаривают на ротационном испарителе при  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  до объема  $200\text{-}300 \text{ мм}^3$ , затем досушивают в токе аргона и остаток растворяют в  $30\text{-}50 \text{ см}^3$  метанола (ацетонитрила). Раствор переносят в мерную колбу объемом  $50 \text{ см}^3$  и доводят объем раствора до метки на колбе растворителем.

9.3.2. Растворы № 2-5 (образцы сравнения № 2-5 с содержанием Б[а]П соответственно  $3,0, 5,0, 7,5, 10,0 \text{ мкг/см}^3$ ).

Образцы сравнения № 2-5 готовят разбавлением раствора №1 в мерных колбах вместимостью  $25 \text{ см}^3$  по процедуре, приведенной в таблице 2.

Таблица 9.1

## Приготовление образцов сравнения для градуировки

Шифр образца сравнения	№1	№2	№3	№4	№5
Массовая концентрация Б[а]П, $\text{мкг/см}^3$	15	10	7.5	5.0	3.0
Объем головного раствора, $\text{см}^3$	25	16.7	12.5	8.3	5.0
Объем растворителя, $\text{см}^3$	-	8.3	12.5	16.7	20.0
Объемы образцов сравнения, вводимых в хроматограф при градуировке, $\text{мм}^3$	10	10	10	10	10

Образцы сравнения Б[а]П №1-5 предохраняют от попадания света, испарения и хранят при температуре  $+5 \text{ }^\circ\text{C}$ , срок хранения до шести месяцев.

## 9.4. Градуировка хроматографа

9.4.1. Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.4.2. Градуировку проводят по пяти образцам сравнения №1-5 (табл. 2), при этом каждый образец сравнения готовят независимо и хроматографируют дважды в порядке возрастания концентрации Б[а]П по п.10.1.

9.4.3. С помощью программ персонального компьютера, прилагаемых к хроматогра-

фу, определяют время удерживания и площади пиков Б[а]П для каждой концентрации, зарегистрированных при детекции на длинах волн 284 нм и 296 нм.

9.4.4. Для времени удерживания пика Б[а]П рассчитывают среднюю величину и относительное стандартное отклонение, значение которого должно находиться в пределах  $\pm 1.5 \%$ .

9.4.5. Рассчитывают величину спектрального отношения (R) как:

$$R = S_{296}/S_{284},$$

Величина R должна находиться в пределах интервала  $1.17 \pm 0.08$ . Если величина R выходит за пределы указанного интервала, то необходимо выяснить причину (сбой в настройке спектрофотометра, некорректное интегрирование площадей пиков), устранить ее и вновь проконтролировать величину R.

9.4.6. Для площадей пиков Б[а]П и получают две градуировочных функции в виде:

$$Q = a_1 S_{284} + b_1$$

$$Q = a_2 S_{296} + b_2$$

где: Q – масса Б[а]П (нг), введенная в хроматограф и рассчитанная по формуле:

$$Q = C_{oc} V,$$

$C_{oc}$  - концентрации Б[а]П в образце сравнения (нг/мм<sup>3</sup>); V - объем раствора образца сравнения, введенного в хроматограф (мм<sup>3</sup>);

$S_{284}$  - площадь пика Б[а]П, зарегистрированного при детекции на 284 нм;

$S_{296}$  - площадь пика Б[а]П, зарегистрированного при детекции на 296 нм;

$a_1, a_2, b_1, b_2$  - коэффициенты регрессии, установленные методом наименьших квадратов.

Полученные градуировочные функции должны быть линейными с максимальным значением относительного стандартного отклонения не превышающим 3 %.

#### 9.5. Контроль градуировки

Периодичность контроля градуировочной функции после каждого сбоя работы спектрофотометра, но не реже чем 1 раз в 3 месяца. Для контроля готовят контрольные образцы и проводят в них определение массы Б[а]П в соответствии с прописью методики. Градуировочную функцию признают стабильной, если каждого образца сравнения выполняется условие:

$$| X - Q | \leq \Delta' ,$$

где: X - значение массы Б[а]П, полученной в результате анализа контрольного образца, нг;

Q - масса Б[а]П в контрольном образце, нг;

$\Delta' = 2 Q S_r$  сходимости ( $S_r$  сходимости определяют по табл.4.1.)

Если вышеприведенное условие не выполняется, повторяют эксперимент, используя вновь приготовленные контрольные образцы. В случае повторного неудовлетворительного результата контроля проводят переградуировку хроматографа.

#### *9.6. Подготовка пробы для анализа*

Сорбционный материал - фильтры АФАС-ПАУ или фторопластовая стружка, на который были собраны выбросы, помещают в стеклянные конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> с пришлифованной пробкой, приливают *n*-гексан объемом 15-30 см<sup>3</sup> (должно быть полное покрытие материала) и оставляют на 12 часов в темном месте. Затем проводят экстракцию в ультразвуковой ванне при комнатной температуре в течение 15 мин. Экстракт сливают в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Процедуру экстракции повторяют трижды. Экстракты объединяют и фильтруют через бумажный фильтр с синей лентой. Экстракт хранят в стеклянных колбах с притертыми пробками вместимостью 100 см<sup>3</sup> при температуре +5 °С до одного месяца.

#### *9.6. Подготовка экстракта для анализа*

9.6.1. В объединенном экстракте предварительно оценивают содержание Б[а]П. Для этого с помощью пипетки отбирают аликвоту объемом 10 см<sup>3</sup> и переносят в яйцевидную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>. На ротационном испарителе аликвоту выпаривают при 40 °С до объема 100-200 мм<sup>3</sup> и переносят в пробирку блока автоматического ввода образца хроматографа, затем досушивают при комнатной температуре или в токе аргона до полного испарения *n*-гексана. Остаток экстрактивных веществ в пробирке растворяют в 100 мм<sup>3</sup> метанола (ацетонитрила). Объем растворителя (100 мм<sup>3</sup>) отмеряют с помощью микрошприца.

9.6.2. Если по предварительной оценке масса Б[а]П в аликвоте выходит за регламентированный диапазон измерения (меньше 30 нг или превышает 150 нг), то изменяют объем метанола (ацетонитрила) для растворения сухого остатка в пробирке блока автоматического ввода образца в диапазоне от 50 до 200 мм<sup>3</sup> и (или) изменяют объем аликвоты экстракта в необходимое число раз. Затем с помощью пипетки отбирают две равные аликвоты требуемого объема и обе параллельно анализируют.

## **10. Выполнение измерений**

Перед анализом экстрактов для уточнения времени удерживания пика Б[а]П, величини-

ны спектрального отношения и эффективности колонки хроматографируют образец сравнения №3 по п.10.1.

#### 10.1. Условия записи хроматограмм

Элюент*	Элюент № 1 или № 2
Расход элюента	200 мм <sup>3</sup> /мин
Объем пробы, вводимой в хроматограф	10 мм <sup>3</sup>
Объем предпробы (вода)	10 мм <sup>3</sup>
Длины волн одновременного детектирования	284 нм; 296 нм
Постоянная времени детектора	0,18 с
Температура термостата колонки	45 °С

Примечание: Выбор элюента определяется результатом идентификации пика Б[а]П по п. 10.4.

#### 10.2. Идентификация пика Б[а]П

Подготовленный для анализа экстракт (по п. 9.6.1 или 9.6.2.) хроматографируют в условиях по п.10.1. Идентификацию проводят путем сопоставления хроматограммы образца сравнения с хроматограммой рабочей пробы по двум параметрам: время удерживания ( $T_R$ ) и спектральное отношение ( $R$ ). Для  $T_R$  отклонение не должны превышать  $\pm 1.5\%$ , величина  $R$  не должна выходит за пределы интервала  $1.17 \pm 0.08$ .

В случае совпадения в пределах допустимых отклонений величин  $T_R$  и  $R$  результат идентификации пика Б[а]П считают положительным.

Если величина  $R$  выходит за пределы указанного интервала, то возможно смена состава элюента, повторная запись хроматограммы и повторная идентификация пика Б[а]П.

Если время удерживания и (или) спектральное отношение на рабочей и сравнительной хроматограммах не совпадают в пределах допустимых отклонений, то настоящая методика неприменима к анализу пробы выбросов.

#### 10.3. Проведение контрольного (холостого) опыта

Для проведения опыта сорбционный материал, используемый для отбора проб выбросов, обрабатывают и анализируют как реальную пробу по п.п. 9.6, 10.1-10.6. и 11.1.



Если количество Б[а]П, обнаруженное в контрольном опыте превышает минимальный уровень (10 нг), обнаруживаемый по данной методике, то необходимо выяснить причину путем систематического исследования и устранить ее.

## 11. Обработка результатов измерений

### 11.1. Вычисление массы Б[а]П в аликвоте экстракта

11.1.1. Полученные хроматограммы обрабатывают с помощью программ персонального компьютера, прилагаемых к хроматографу. Рассчитывают массу Б[а]П в объеме аликвоты экстракта, введенного в хроматограф, по соответствующему уравнениям градуировочной функции и находят два результата:

$$X_{284} = a_1 S_{284} + b_1$$

$$X_{296} = a_2 S_{296} + b_2$$

Массу Б[а]П в аликвоте находят по формуле:

$$X_{a1} = (X_{284 a1} + X_{296 a1})/2$$

Аналогично рассчитывают массу Б[а]П ( $X_{a2}$ ) во второй аликвоте экстракта этой же пробы.

11.1.2. Полученные результаты определения массы Б[а]П в экстракте по данным двух аликвот  $X_{a1}$  и  $X_{a2}$ , используют для оперативного контроля сходимости  $d_2$  (табл.4.1).

Если  $|X_{a1} - X_{a2}| \leq d_2$ , то за результат анализа принимают среднее значение:

$$X_a = (X_{a1} + X_{a2})/2$$

### 11.2. Вычисление массы Б[а]П в экстракте пробы

Вычисление массы Б[а]П в экстракте пробы (нг) находят по формуле:

$$X_э = (X_a / V_a) \cdot V_э$$

где:  $V_a$  – объем аликвоты, см<sup>3</sup>;

$V_э$  - объем экстракта, см<sup>3</sup>.

## 12. Оформление результатов анализа

12.1. Если результаты анализа экстракта соответствуют регламентируемому диапазону массовых концентраций, то результат представляют в виде

$$X = X_{\text{э}} \pm \Delta, (P=0.95)$$

где:  $X_{\text{э}}$  – масса Б[а]П в экстракте, нг.

$\Delta$  - значение погрешности, приведенное в табл.4.1.

12.2. Если результаты анализа экстракта выходят за пределы регламентируемого диапазона массовых концентраций, то величину погрешности корректируют на величину кратную коэффициенту концентрирования экстракта (К), К находят по формуле:  $K = V_{\text{э}} / V_{\text{а}}$ .

## 13. Контроль точности результатов измерений

### 13.1. Оперативный контроль сходимости

Оперативный контроль сходимости проводят каждый раз, измеряя параллельно массу Б(а)П в двух аликвотах экстракта пробы согласно п.12.1.1, и получают два результата определения  $X_{a1}$  и  $X_{a2}$ . Если расхождение между ними не превосходит значение нормы оперативного контроля сходимости  $d_2$  (табл.4.1), т.е.  $|X_{a1} - X_{a2}| \leq d_2$ , то за результат анализа принимают среднее значение  $X = (X_{a1} + X_{a2})/2$ . В противном случае экстракт пробы вновь анализируется в двух аликвотах и контролируется сходимость новых результатов определения  $X_{a1}$  и  $X_{a2}$ . Если  $|X_{a1} - X_{a2}| \leq d_2$ , то рассчитывают  $X = (X_{a1} + X_{a2})/2$ . Если по-прежнему  $|X_{a1} - X_{a2}| > d_2$ , то анализ проб прекращают до выяснения причин наблюдаемых больших расхождений между параллельными определениями Б(а)П.

Каждый бракованный результат анализа регистрируется в специальном журнале. Если число браков превышает 5 % -ный барьер от числа проанализированных данным аналитиком, то выясняют причины увеличения оценки характеристики сходимости.

### 13.2. Контроль воспроизводимости результатов анализа

При организации контроля воспроизводимости результатов анализа экстракты 5 % проб из числа проанализированных (контрольные пробами) шифруют и отдают на повторный анализ в разные дни и разным аналитикам, т.е. для каждой контрольной пробы имеем

два результата анализа  $X_1$  и  $X_2$ . Если  $|X_1 - X_2| \leq D_2$ , то делается положительное заключение о качестве аналитических работ. Если  $|X_1 - X_2| > D_2$ , то экстракт пробы в шифрованном виде отдается на анализ, затем сопоставляются три результата:  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$ . Если  $|X_{\max} - X_{\min}| \leq D_3$ , то делается вывод, что проведенный контроль характеристики воспроизводимости подтвердил данные прежней оценки  $S_{\text{гв}}$  воспроизводимости. При  $|X_{\max} - X_{\min}| > D_3$  делается заключение о том, что при анализе допущен брак.

Все результаты контроля (положительные и отрицательные) регистрируются в специальном журнале и периодически эти данные статистически обрабатываются. Если число браков больше 5 % от числа контрольных проб, то анализ прекращают для выяснения причин ухудшения воспроизводимости результатов анализа.

### 13.1. Контроль правильности результатов анализа

Значимость систематической составляющей погрешности анализа оценивают двумя методами: с помощью синтетических контрольных образцов, приготовленных на основе неэкспонированных фильтров АФАС-ПАУ или фторопластовой стружки, и методом добавки раствора Б(а)П в экстракт рабочих проб. Периодичность использования первого метода определяется числом анализируемых проб, но выполняется не реже одного раза в три месяца. Второй метод применяют всякий раз при переходе одного источника загрязнения атмосферы к другому.

#### 13.3.1. Контроль погрешности измерения массы Б(а)П с помощью синтетических образцов, имитирующих нагруженные сорбционные материалы

Для приготовления образцов контроля неэкспонированные сорбционные материалы (фильтры, фторопластовую стружку) помещают на стеклянную пластину и с помощью градуированной пипетки или дозатора наносят  $1 \text{ см}^3$  раствора Б(а)П в *n*-гексане, приготовленного в соответствии с данными таблицы 13.1.

Таблица 13.1

#### Приготовление растворов Б(а)П в *n*-гексане для проведения контроля погрешности измерений

№ раствора	Состав раствора	Объем, $\text{см}^3$	Концентрация Б(а)П, $\text{нг}/\text{см}^3$
1	ГСО 7064-93 <i>n</i> -гексан	1 99	1000

2	Раствор № 4 <i>n</i> -гексан	1 9	500
3	Раствор № 4 <i>n</i> -гексан	1 49	100

Раствор дозируют медленно, по каплям, распределяя его по всей поверхности материала, выжидая испарения *n*-гексана. Образец считается для эксперимента не пригодным, если раствор Б(а)П стекает с него на пластину.

Приготовленные синтетические образцы анализируются согласно прописи методики. Результат контроля признается положительным, если выполняется условие:

$$|X-C| < 0,01 \cdot K \cdot C,$$

где: *X* - результат анализа массы Б(а)П на сорбционном материале, нг;

*C* - масса Б(а)П, нанесенного на сорбционный материал, нг;

*K* - норматив контроля погрешности, рассчитанный по формуле:

$$K = 0,84 \cdot \Delta_X, \text{ нг (P=0,95),}$$

$\Delta_X$  - характеристика погрешности, соответствующая массе Б(а)П в контрольном образце (табл.4.1).

Если  $|X-C| > 0,01 \cdot K \cdot C$ , то готовят новый контрольный образец такой же массы Б(а)П и его повторно анализируют. При последующем превышении указанного норматива погрешности выясняют причины неудовлетворительных результатов анализа и устраняют их.

13.3.2. *Контроль погрешности измерения массы Б(а)П в экстрактах реальных проб с применением метода добавок*

Контроль проводят для экстрактов проб от источников загрязнения разных типов производств.

Аликвоту экстракта рабочей пробы анализируют согласно прописи методики и получают результат -  $X$ . Величину добавки ( $C$ , нг) выбирают такую, чтобы она составляла 50-150 % от определенной массы Б(а)П в экстракте пробы. В качестве добавки используют растворы, приготовленные на основе ГСО 7064-93 (табл.14.1). Анализируют пробу с добавкой и получают результат -  $X'$ .

Результат контрольной процедуры ( $K_k$ ) считают положительным при выполнении условия:

$$|K_k| = |X' - X - C| \leq K,$$

Норматив контроля погрешности рассчитывают по формуле:

$$K = 0,84 \cdot \sqrt{(\Delta_{X'})^2 + (\Delta_X)^2},$$

где:  $\Delta_{X'}$  и  $\Delta_X$  - характеристики погрешности определения массы Б(а)П соответственно в пробе с добавкой и без нее.

В случае превышения норматива контроля погрешности весь эксперимент контроля повторяют для экстракта данной пробы, начиная с введения добавки определяемого компонента. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины неудовлетворительных результатов анализа и устраняют их.