КонсультантПлюс
надежная правовая поддержка

"РД 52.10.556-95. Руководящий документ. Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси" (утв. Росгидрометом 04.08.1995) (ред. от 03.04.2014)

Документ предоставлен **КонсультантПлюс**

www.consultant.ru

Дата сохранения: 16.02.2015

Утвержден
Росгидрометом
4 августа 1995 года

Дата введения -
1 июля 1996 года

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОБАХ МОРСКИХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ВЗВЕСИ

РД 52.10.556-95

(в ред. Приказа Росгидромета от 03.04.2014 N 159)

ПРЕДИСЛОВИЕ

1. Разработан Государственным океанографическим институтом.
2. Разработчики: С.Г. Орадовский, д-р хим. наук, проф. (руководитель темы); Г.Г. Лятиев, канд. хим. наук; И.С. Матвеева, канд. хим. наук; И.М. Кузнецова, В.В. Георгиевский, Т.В. Степанченко, Л.Н. Георгиевская, А.В. Игнатченко.
3. Утвержден Росгидрометом 04.08.95.
4. Одобрен секцией по методам мониторинга загрязнения Росгидромета, протокол N 4 от 05.06.95.
5. Аттестован отделом метрологии и стандартизации НПО "Тайфун", аттестаты N 6-95, 7-95, 8-95 и 9-95 от 12.05.95.
6. Зарегистрирован ЦКБ Росгидромета за N 556 от 08.08.95.
7. Введен впервые.

ВВЕДЕНИЕ

В таблице глубоководных гидрологических и гидрохимических наблюдений ТГМ-3М (существующей в системе ОГСН Росгидромета форме представления данных информации о качестве абиотических объектов морской среды) в основном отражено состояние водных масс, а твердофазным объектам - донным отложениям (ДО) и морской взвеси - придается существенно меньшее значение и, например, работы по определению в них загрязняющих веществ (ЗВ) "де факто" носят преимущественно факультативный характер. Основными причинами такого положения являются как недооценка важности получения сведений о качестве твердофазных морских объектов среды (не случайно до настоящего времени нет официальных ПДК вредных веществ в них), так и отсутствие соответствующих метрологически аттестованных методик и, кроме того (что немаловажно), нехватка (а в последние годы и дороговизна) оборудования и материалов.

Вместе с тем, важность определения ЗВ в морских ДО, а также во взвеси невозможно переоценить, поскольку научными исследованиями установлено: оценка уровня загрязнения моря, особенно в шельфовых, прибрежных, мелководных, морских устьевых и других регионах, недостаточна, неполна, занижена и, следовательно, не отражает действительного уровня без сведений о содержании ЗВ в ДО и, особенно, в морской взвеси. Эти сведения нужны также для балансовых и прогностических расчетов, представляющих собой необходимый и чрезвычайно важный элемент работы по мониторингу загрязненности морской среды.

Настоящий РД призван в какой-то степени решить очерченную проблему в методическом аспекте. В документ включены метрологически аттестованные методики определения в ДО и морской взвеси следовых (тяжелых) элементов (СЭ), синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ), нефтяных углеводородов (НУВ) и фенолов различных типов. Методики соответствуют современному аналитическому уровню морской химии и вместе с тем предполагают применение достаточно доступных типов приборов (газовый хроматограф, ИК- и атомно-абсорбционный спектрофотометры) и оборудования (фильтрационная установка, центрифуга и т.д.).

Следует подчеркнуть, что, так же как при анализе морской воды, получение достоверных данных возможно лишь при точном соблюдении прописей, регламентирующих как ход исследования проб ДО и

морской взвеси, так и их отбор, причем последний требует никак не меньшего, чем анализ" внимания, так как допущенные при пробоотборе (и пробоподготовке) ошибки и оплошности уже невозможно исправить на последующих стадиях определения.

Внедрение данного РД в практику работы сети ОГСН, включение определяемых по нему показателей загрязненности твердофазных объектов морской среды в информационные материалы по гидрохимическому мониторингу будут способствовать существенному повышению их полноты и комплексности. Следовательно, даваемые на их основе оценки загрязненности морской среды будут более адекватно отражать ее действительное состояние.

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий РД включает методические указания по определению следующих ЗВ: СЭ (железа, марганца, хрома, никеля), СПАВ (анионных (АПАВ), катионных (КПАВ), неионных (НПАВ)), НУВ и токсичных фенолов (алкил-, нитро- и хлорпроизводных) в пробах морских донных отложений и взвеси и устанавливает порядок проведения химических анализов.

Указания настоящего РД подлежат применению в химических лабораториях управлений по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, научно-исследовательских учреждений Росгидромета, других организаций Российской Федерации, проводящих химический мониторинг загрязнения морей России и Мирового океана.

2. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем РД использованы ссылки на следующие стандарты:
ГОСТ 949-73. Баллоны стальные малого и среднего объема для газов.
ГОСТ 1770-74. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки.
ГОСТ 3022-80. Водород технический.
ГОСТ 3118-77. Кислота соляная.
ГОСТ 4139-75. Калий роданистый.
ГОСТ 4165-78. Медь (II) сернокислая 5-водная.
ГОСТ 4166-76. Натрий сернокислый безводный.
ГОСТ 4201-79. Натрий углекислый кислый.
ГОСТ 4204-77. Кислота серная.
ГОСТ 4220-75. Калий двухромовокислый.
ГОСТ 4328-77. Натрия гидроокись.
ГОСТ 4461-77. Кислота азотная.
ГОСТ 4528-78. Кобальт (II) азотнокислый 6-водный.
ГОСТ 5496-78. Трубки резиновые технические.
ГОСТ 5815-77. Ангидрид уксусный.
ГОСТ 5955-75. Бензол.
ГОСТ 7402-84. Электровентиляторы бытовые.
ГОСТ 9147-80. Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.
ГОСТ 11125-84. Кислота азотная особой чистоты.
ГОСТ 14261-77. Кислота соляная особой чистоты.
ГОСТ 14707-69. Насосы вакуумные механические типа НРВ.
ГОСТ 15150-69. Машины, приборы и другие технические изделия.
ГОСТ 18300-87. Спирт этиловый ректификованный технический.
ГОСТ 20288-74. Углерод четыреххлористый.
ГОСТ 20298-74. Смолы ионообменные. Катиониты.
ГОСТ 23932-79. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные.
ГОСТ 24104-88. Весы лабораторные общего назначения и образцовые.
ГОСТ 24363-80. Реактивы. Калия гидроокись.
ГОСТ 25336-82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.
ГОСТ 29169-91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.
ГОСТ 29227-91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Ч. 1. Общие требования.
ГОСТ 29228-91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Ч. 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания.
ГОСТ 29229-91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Ч. 3. Пипетки

градуированные со временем ожидания 15 с.

ГОСТ 29230-91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Ч. 4. Пипетки выдувные.

ОСТ 6-01-301. Гидроксид калия. Технические условия.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящем РД применяются следующие термины:

- аналитический раствор - раствор, полученный в процессе выполнения анализа согласно прописи методики, содержащий анализируемое ЗВ и подлежащий непосредственному измерению на приборе;
- нефтяные углеводороды - неполярные и малополярные углеводороды, содержащиеся в нефти и продуктах ее переработки, не сорбирующиеся на оксиде алюминия;
- синтетические поверхностно-активные вещества - органические соединения ионного либо молекулярного строения, обладающие поверхностно-активными и моющими свойствами. По знаку заряда активной части молекулы (-, 0, +) различают анионные, неионные и катионные синтетические поверхностно-активные вещества;
- следовой элемент - химический элемент (металл, металлоид), присутствующий в окружающей среде в микроколичествах (в соответствующей геохимической форме);
- фенолы (оксиарены) - органические соединения ароматического ряда, содержащие связанную непосредственно с ядром гидроксильную группу общей формулы:

(при R = Cl - хлорфенолы, $R = NO_2$ - нитрофенолы, R = Alk - алкилфенолы).

4. ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем РД применяются следующие обозначения и сокращения:

c - концентрация ЗВ в АР, мкг/куб. см;

m - масса определяемого ингредиента в объеме АР, мкг;

$m_{хр}$ - масса введенного в хроматограф ("вколотого") фенола, мкг;

v - объем АР или вытяжки, куб. дм (при определении СПАВ), куб. см (НУВ) или куб. мм (фенолы);

$v_{хр}$ - объем введенного в хроматограф шприцем АР, куб. мм;

A - коэффициент разбавления АР;

C - концентрация ЗВ в пробах ДО или взвеси;

K - градуировочный коэффициент, котангенс угла наклона градуировочного графика (применяют для вычисления результатов анализа вместо ГГ);

$K_ф$ - коэффициент, учитывающий недоизвлечение фенолов и квотирование АР, равный 2 для хлор- и нитрофенолов (извлечение 100%) и 3 для алкилфенолов (извлечение 50%);

M - масса высушенной анализируемой пробы ДО ("сухая масса"), г;

P - масса анализируемой пробы взвеси, г;

S, h, a - соответственно площадь, высота и ширина (на уровне полувысоты) хроматографического пика, кв. см, см и см;

V - объем профильтрованной воды, л (при анализе морской взвеси);

X - концентрация ЗВ в АР, мкг/куб. дм;

АА - атомная абсорбция (метод химического анализа);

ААС - атомно-абсорбционный спектрофотометр;

АР - аналитический раствор;

ВУ - время удерживания компонента (хроматографический параметр);

ГГ - градуировочный график;

ГР - градуировочный раствор;

ГСО - государственный стандартный образец;

ДО - донные отложения;

ДЭЗ - детектор электронного захвата (хроматографа);

ЗВ - загрязняющее вещество;

КХА - количественный химический анализ;

НОКХП - норматив оперативного контроля характеристик погрешности методики;
НП - нефтепродукты;
НУВ - нефтяные углеводороды;
ОВУ - относительное время удерживания (частное от деления ВУ компонента на ВУ другого компонента, выбранного за точку отсчета);
СЭ - следовые элементы;
СПАВ - синтетическое поверхностно-активное вещество;
АПАВ - анионное СПАВ;
КПАВ - катионное СПАВ;
НПАВ - неионогенное СПАВ;
ПИД - пламенно-ионизационный детектор (хроматографа);
ПК - поправочный коэффициент к концентрации приготовленного раствора;
ТВР - температурно-временной режим (атомно-абсорбционного спектрофотометра);
чел.-ч - человеко-час.

5. СЛЕДОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (ЖЕЛЕЗО, МАРГАНЕЦ, ХРОМ, НИКЕЛЬ)

Определение СЭ, в частности металлов, является одной из главнейших задач химического мониторинга. Хром и никель - одни из наиболее токсичных элементов, поступающих в морскую среду как при естественных процессах, так и в результате антропогенного воздействия. Железо и марганец менее токсичны, но оказывают существенное влияние на геохимическое поведение других СЭ, в том числе хрома и никеля. Необходимость анализа на СЭ твердофазных объектов морской среды - ДО и взвеси - диктуется высокой сорбируемостью этих ингредиентов (из охватываемых данной методикой - особенно хрома и никеля).

Используемый в данной методике АА метод определения элементов характеризуется высокой чувствительностью, избирательностью и относительной простотой.

5.1. Нормы погрешности измерений

Числовые значения показателей погрешности измерений методики приведены в таблице 1.

Таблица 1

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ

Элемент	Диапазон измерений, 10^{-3} промилле (мкг/г)	Составляющая погрешности, %			Погрешность методики (при p = 0,95), %
		случайная		систематическая (правильность)	
		Сходимость при p = 0,68	Воспроизводимость при p = 0,95		
Марганец	от 20 до 200	11,0	10,0	11,0	25,0
Железо	250 1000	28,0	25,0	14,0	58,0
Хром	5 10	28,0	23,0	12,0	49,0
	11 50	15,0	16,0	17,0	35,0
Никель	10 100	12,0	13,0	15,0	29,0

Примечание - В данной таблице, а также в таблицах 4, 6 и 8 приведены значения погрешности методики КХА соответствующих ЗВ в пробах ДО. Значения погрешности в случае взвеси не превышают аналогичных для ДО.

5.2. Метод количественного химического анализа (КХА)

Метод основан на разложении проб ДО и взвеси смесью азотной и соляной кислот в соотношении 1:3 ("царская водка") с последующим определением СЭ на ААС с непламенной атомизацией.

Мешающего влияния на анализ посторонних веществ не выявлено.

5.3. Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

Для выполнения анализа применяют:
- ААС любой марки с непламенной атомизацией проб и дейтериевым корректором;
- весы лабораторные, 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г (аналитические), например по ГОСТ 24104;
- весы лабораторные, 4-го класса точности (технические), например по [1] (Приложение В);
- сушильный шкаф, по [2];
- электроплитку с закрытой спиралью и регулятором температуры типа ПЭК-800/3, по [3];
- флаконы полиэтиленовые широкогорлые вместимостью 0,1 куб. дм, по [4];
- водоструйный насос (по ГОСТ 25336) или вакуумный типа НВЭ, по [5];
- колбу Бунзена, по [6];
- колбы мерные, 2-го класса точности вместимостью 50 куб. см, по ГОСТ 1770;
- пипетки 2-го класса точности вместимостью 2, 5 и 10 см, по ГОСТ 29169, ГОСТ 29227, ГОСТ 29228, ГОСТ 29229 и ГОСТ 29230;
- чашки Петри диаметром 50 мм, по ГОСТ 23932;
- стаканы химические на 50 куб. см, по ГОСТ 23932;
- стекла часовые диаметром 50 мм;
- асбестовую сетку;
- ступку фарфоровую с пестиком, по ГОСТ 9147;
- фильтры мембранные типа "Сынпор";
- сита капроновые с размером ячейки 0,2 и 1,5 мм;
- промывалку пластмассовую, по [7];
- шпатель, по ГОСТ 9147;
- склянки стеклянные медицинские с пластмассовыми пробками, вместимостью 10 - 15 куб. см;
- кислоту азотную концентрированную, ос.ч., по ГОСТ 11125;
- кислоту соляную концентрированную, ос.ч., по ГОСТ 14261;
- воду деионизированную, по [8];
- стандартные образцы растворов металлов типа ГСОРМ-1 (по [9]) и ГСОРМ-2 (по [10]);
- азот газообразный, ос.ч., или поверочный нулевой газ (ПНГ), по [11].

5.4. Подготовка к выполнению КХА

5.4.1. Методы приготовления реактивов

5.4.1.1. Раствор азотной кислоты, 1%, готовят смешением 10 куб. см концентрированной азотной кислоты и 1 куб. дм деионизированной воды.

5.4.1.2. Смесь азотной и соляной кислот (1:3) готовят смешением 1 объемной части концентрированной азотной кислоты и 3 объемных частей концентрированной соляной кислоты. Смесь готовят непосредственно перед анализом.

5.4.2. Подготовка посуды к анализу

Всю применяемую в анализе посуду моют концентрированной азотной кислотой и ополаскивают несколько раз деионизированной водой. Также очищают капроновые сита. Смывные воды контролируют на содержание элементов на ААС.

5.4.3. Методы приготовления градуировочных растворов (ГР)

5.4.3.1. ГР N 1

В мерную колбу на 50 куб. см вносят 5 куб. см ГСОРМ-2 с концентрациями железа, никеля и хрома 1 мг/куб. см, подкисляют 1 куб. см концентрированной азотной кислоты и объем доводят до метки деионизированной водой; 1 куб. см этого раствора содержит по 100 мкг железа, никеля и хрома.

5.4.8.2. ГР N 2

В мерную колбу на 50 куб. см вносят 5 куб. см ГСОРМ-1 с концентрацией марганца 1 мг/куб. см, подкисляют 1 куб. см концентрированной азотной кислоты и объем доводят до метки деионизированной водой; 1 куб. см этого раствора содержит 100 мкг марганца.

5.4.3.3. ГР N 3

В 5 колб вместимостью 50 куб. см помещают 0,10; 0,20; 0,40; 1,00 и 2,00 куб. см ГР N 1, подкисляют азотной кислотой и объемы доводят до метки деионизированной водой. Полученные ГР N 3а - д содержат соответственно по 0,20; 0,40; 0,80; 2,00 и 4,00 мкг/куб. см железа, никеля и хрома.

5.4.3.4. ГР N 4

В 3 колбы вместимостью 50 куб. см помещают 1,00; 2,00 и 4,00 куб. см ГР N 2, подкисляют азотной кислотой и объемы доводят до метки деионизированной водой. Полученные ГР N 4а - в содержат соответственно 2,00, 4,00 и 8,00 мкг/куб. см марганца.

5.4.4. Установление градуировочных характеристик метода

Градуировочные графики строят по средним измеренным значениям АА по каждому элементу в координатах "атомная абсорбция - концентрация элемента в пробе, мкг".

5.4.5. Подготовка ААС к работе

Включение, настройку прибора, юстировку ламп и графитового атомизатора производят согласно прилагаемой к прибору инструкции.

Основные рабочие параметры прибора и температурно-временной режим (ТВР) должны соответствовать приведенным в таблице 2.

Таблица 2

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Высушивание		Озоление		Атомизация	
			Температура	Время, с	Температура	Время, с	Температура	Время, с
Железо	248,3	0,7	150	20	1200	20	2500	10
Никель	232,0	0,7	150	20	1200	20	2660	10
Хром	357,9	0,7	150	20	1200	20	2660	10
Марганец	279,6	0,7	150	20	1000	20	2600	10

Примечание - Параметры указаны для ААС фирмы Перкин-Эльмер, мод. 503 (США).

5.5. Выполнение КХА

5.5.1. Проведение анализа

Около 5 г пробы ДО, отобранной и подвергнутой предварительной подготовке согласно Приложению А, высушивают до постоянной массы в чашке Петри в сушильном шкафу при температуре 100 °С. После охлаждения осадок скоблят без нажима пластмассовым или фарфоровым шпателем и затем просеивают через капроновое сито с размером ячейки 0,2 мм. Навеску пробы, не превышающую 0,5 г, взвешивают на аналитических весах и помещают в химический стакан. Добавляют 5 куб. см свежеприготовленной смеси азотной и соляной кислот, закрывают стакан часовым стеклом, ставят на плитку, покрытую асбестовой сеткой, и нагревают 2 ч при температуре 100 °С. Затем часовое стекло сдвигают на сторону, чуть приоткрывая стакан, и продолжают нагрев до полного упаривания кислот и образования влажноватого остатка. После охлаждения остаток с помощью деионизированной воды переносят в мерную колбу вместимостью 50 куб. см. Часовое стекло и стакан тщательно ополаскивают деионизированной водой в ту же колбу и объем доводят до метки деионизированной водой. Полученный АР анализируют на ААС.

Фильтр (фильтры) со взвесью высушивают на воздухе, взвешивают (факультатив) и помещают в химический стакан. Добавляют 1 куб. см смеси кислот, накрывают стакан часовым стеклом и медленно упаривают, как это описано для ДО. Объем АР 25 или 50 куб. см.

5.5.2. Холостые определения

Для определения фона реактивов в химический стакан помещают 5 куб. см смеси кислот и проводят все вышеописанные этапы обработки. Соответственно для контроля чистоты фильтров берут 3 - 5 исходных фильтров (т.е. без взвеси) и подвергают их всем аналитическим операциям.

5.5.3. Проведение измерений

Анализ проб на ААС ведут в режиме абсорбции. Аликвоты АР вводят в графитовый атомизатор с помощью микрошприца. Определение ведут в режиме непрерывной подачи азота в атомизатор. В случае, если значения абсорбции велики и не ложатся на прямой участок ГГ, АР необходимо разбавить. (При этом следует учитывать, что уменьшение абсорбции при разбавлении не пропорционально величине разбавления.)

5.6. Вычисление результатов КХА и их оформление

По измеренному значению АА с помощью ГГ находят массы железа, марганца, никеля и хрома в навеске пробы. В случае, если по какому-либо элементу проводилось разбавление проб, полученную концентрацию необходимо умножить на коэффициент разбавления.

Для расчета концентрации $(10^{-3}\ ‰)$ элементов в образцах пользуются формулой:

$$c = \frac{mA}{M(\text{или } P)}. \quad (5.1)$$

При выражении концентрации элементов во взвеси в мкг/куб. дм в формулу вместо P следует ввести V.

5.7. Оперативный контроль погрешности измерений по методике

Для данной методики установлены значения нормативов оперативного контроля характеристик погрешности (НОКХП) (при использовании метода добавок), приведенные в таблице 3.

Таблица 3

Элемент	Диапазон измерений, 10^{-3} промилле	НОКХП методики, %		Погрешность при p = 0,95 F
		Сходимость p = 0,95 d	Воспроизводимость p = 0,95 D	
Марганец	от 20 до 200	20,5	14,0	30,0
Железо	250 1000	78,0	35,0	70,0
Хром	5 10	75,0	39,0	59,0
	11 50	42,0	22,0	42,0
Никель	10 100	33,0	18,0	35,0

Примечания:

1. В данной таблице, а также в таблицах 5, 7 и 11 приведены значения НОКХП методик КХА ЗВ в пробах ДО. Для взвеси соответствующие значения не превышают аналогичных для ДО.
2. Процедура проведения оперативного контроля изложена в Приложении Б.

5.8. Затраты рабочего времени на проведение КХА

Для подготовки к анализу требуется 14 чел.-ч, в том числе на:
- отбор проб донных отложений - 1;
- фильтрацию - 2;
- подготовку посуды, фильтров - 3;
- подготовку ААС к работе - 2;
- построение ГГ - 1;
- химическое разложение проб донных отложений - 3;
- химическое разложение проб взвеси - 1,5;
- выполнение измерений 1 пробы - 0,5.

Для выполнения анализа 1, 10 и 100 проб отложений требуется соответственно 5; 20 и 200 чел.-ч (без учета времени на фильтрование воды для сбора взвеси, на что требуется дополнительно от 0,5 до 2 чел.-ч).

6. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Отменен с 1 июля 2014 года. - Приказ Росгидромета от 03.04.2014 N 159

7. НЕФТЯНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Отменен с 1 июля 2014 года. - Приказ Росгидромета от 03.04.2014 N 159

8. ФЕНОЛЫ

Фенолы в приоритетных списках ЗВ природных (в том числе морских) вод занимают одну из первых позиций, что объясняется не только их широкой распространенностью в сфере хозяйственной деятельности и, следовательно, большой вероятностью попадания в окружающую среду, но и их высокой токсичностью. Последняя особенно присуща хлорфенолам (так, ПДК трихлорфенолов в водоемах в 2 - 3 раза меньше, чем ПДК карболовой кислоты). При этом фенолы отличаются большой растворимостью в воде, высокой сорбируемостью на частицах ДО и взвеси, а хлор- и нитрофенолы, кроме того, относительно высокой метаболической устойчивостью. Такие свойства фенолов привлекают к ним повышенное внимание экологов.

8.1. Нормы погрешности измерений

Числовые значения показателей погрешности измерений методики приведены в таблице 8.

Таблица 8

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ

Ингредиент	Диапазон измерений, 10^{-3} промилле	Составляющая погрешности, %			Погрешность методики (при p = 0,95), %
		Случайная		Систематическая (правильность) при p = 0,95	
		Сходимость при p = 0,68	Воспроизводимость при p = 0,95		
Карболовая кислота	от 0,5 до 60,0	10,1	9,0	31,0	43,0
2-метилфенол	0,5 60,0	8,5	7,0	41,0	47,0
3,5-диметилфенол	0,5 60,0	10,2	8,0	31,0	38,0
3,4-диметилфенол	0,5 60,0	5,0	4,0	29,0	32,0
2,6-диметилфенол	0,5 60,0	7,0	5,0	31,0	36,0
2,5-диметилфенол	0,5 60,0	15,0	11,0	48,0	59,0
4-хлорфенол	2,0 20,0	5,2	4,0	22,0	25,0
2,4-дихлорфенол	2,0 20,0	4,2	3,0	21,0	24,0
2,4,6-трихлорфенол	2,0 20,0	6,2	5,0	20,0	24,0
Пентахлорфенол	2,0 20,0	6,1	5,0	20,0	25,0
2-нитрофенол	2,0 20,0	8,0	6,0	19,0	26,0
4-нитрофенол	2,0 20,0	10,1	8,0	19,0	28,0

8.2. Метод КХА

Метод заключается в извлечении фенолов из проб ДО или взвеси 0,1-молярным раствором углекислого натрия (каустической соды), реэкстракции анализируемых ингредиентов органическим растворителем, при этом в случае хлор- и нитрофенолов - с одновременной дериватизацией (ацетилированием). Затем свободные алкилфенолы анализируют на хроматографе с ПИД, а ацетилпроизводные хлор- и нитрофенолов - на хроматографе с ДЭЗ. Идентификацию фенолов осуществляют по ВУ в сравнении с контрольными образцами фенолов. Количественный расчет проводят методом соотнесения с ГР фенолов по площадям пиков на хроматограммах (с помощью ГГ).

8.3. Средства измерений, вспомогательное оборудование,

реактивы и материалы

Для выполнения анализа применяют:

- хроматограф любой марки с ДЭЗ либо с детектором ионизационного резонанса, либо с ПИД (может использоваться или один прибор, оснащенный детекторами двух названных типов, или же два прибора с одним типом);
- весы аналитические (согласно 5.3);
- весы технические (согласно 5.3);
- центрифугу, например по [23] либо другую, укомплектованную пробирками вместимостью не менее 10 куб. см;
- микроразмельчитель тканей типа РТ-2 либо аналогичный;
- сушильный шкаф, по [2];
- плитку электрическую с закрытой спиралью 800 Вт, по [3];
- баню водяную, по ГОСТ 25336 либо по [24];
- баллон газовый для азота (по ГОСТ 949) и для водорода (по ГОСТ 949);
- компрессор для подачи воздуха к ПИД хроматографа, например типа КВМ-8, либо же баллон со сжатым воздухом;
- редуктор кислородный;
- редуктор водородный, по ГОСТ 15150;
- колбу Бунзена на 1 куб. дм с воронкой Бюхнера, по [6];
- штатив лабораторный ШЛ с кольцами, лапками и муфтами, по [14];
- шланги резиновые, по ГОСТ 5496;
- секундомер, по [32] или [33];
- микрошприц МШ-10М или "Газохром-101", по [34];
- колонки хроматографические стеклянные длиной 1,8 - 2,0 м с внутренним диаметром 3 мм, по [35];
- колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 100, 500 и 1000 куб. см, по ГОСТ 1770;
- колбы круглодонные вместимостью 500 куб. см, по ГОСТ 25336;
- пробирки мерные на 10 куб. см (с ценой деления 0,2 куб. см) с притертой пробкой, по ГОСТ 1770;
- стаканы стеклянные на 250 куб. см, по ГОСТ 1770;
- цилиндры мерные вместимостью 10 куб. см, по ГОСТ 1770;
- воронки химические типа В диаметром 50 - 80 мм, по ГОСТ 25336;
- воронки делительные вместимостью 50, 1000 и 2000 куб. см, по ГОСТ 25336;
- пипетки 2-го класса точности вместимостью 0,2; 1 куб. см (согласно 5.3);
- холодильник прямой, по ГОСТ 25336;
- алонж, тип АИО, по ГОСТ 25336;
- склянки стеклянные с притертой пробкой вместимостью 25; 100 куб. см и 5 куб. дм (для экстрактов и проб воды);
- чашку фарфоровую диаметром 100 мм, по ГОСТ 25336;
- фильтры бумажные, тип ФОМ, по [15];
- бумагу индикаторную универсальную, по [25];
- фильтры ядерные с диаметром пор 0,45 мкм (для сбора взвеси), перед использованием кипятят в трех порциях дистиллята;
- эксикатор, по ГОСТ 29932;
- ацетон, ос.ч., по [36];
- гексан, ч., по [28]; перед использованием очищают, как описано в 8.4.1.4;
- изобутиловый эфир уксусной кислоты (изобутилацетат), по [37]; перед использованием очищают согласно 8.4.1.5;
- уксусный ангидрид, ч.д.а., по ГОСТ 5815;
- натрий сернокислый безводный, ч.д.а., по ГОСТ 4166;
- натрий углекислый (каустическая сода), х.ч., по ГОСТ 4201;
- натрий гидроксид (едкий натр), х.ч., по ГОСТ 4328;
- калий двухромовокислый (бихромат), ч.д.а., по ГОСТ 4220;
- серную кислоту, х.ч., по ГОСТ 4204;
- соляную кислоту, х.ч., по ГОСТ 3118;
- дистиллят (вода дистиллированная), промытый изобутилацетатом;
- эфир этиловый, перегнанный с дефлегматором длиной не менее 150 мм;
- азот ос.ч. или поверочный нулевой газ;
- водород, по ГОСТ 3022;

- инертон-супер зернением 0,160 - 0,200 мм (твердый носитель);
- такой же носитель с нанесенной неподвижной жидкой фазой (НЖФ) OV-225 в количестве 5% (готовая фаза 1);
- такой же носитель с нанесенной НЖФ SE-30 в количестве 5% (готовая фаза 2);
- антифомсилан (АФС) (лекарственный препарат), 70%-й раствор в эфире поли-трис-(диметил)-метил-оксиметилсилоксан, по [38];
- стандартный раствор фенола [39] концентрации 100 мкг/куб. см;
- стандартный раствор 2-метилфенола [40] концентрации 500 мкг/куб. см;
- препараты фенолов: 2,5-диметилфенол; 2,6-диметилфенол; 2,4,6-триметилфенол; пентахлорфенол; 2-нитрофенол; 4-нитрофенол - стандартные образцы импортного или отечественного производства с содержанием основного вещества не менее 99,5%.

8.4. Подготовка к выполнению КХА

8.4.1. Методы приготовления реактивов

8.4.1.1. Безводный сульфат натрия для осушения экстрактов перед использованием выдерживают 7 - 8 ч в сушильном шкафу при температуре 200 - 250 °С. Реактив хранят в герметической стеклянной посуде.

8.4.1.2. Раствор углекислого натрия (0,1-молярный) готовят растворением 10,6 г реактива в 150 - 200 куб. см воды с последующим разведением до 1 куб. дм. Срок хранения раствора 1 год.

8.4.1.3. Раствор едкого натра (1,6-молярный) готовят растворением 64 г реактива в 1 куб. дм дистиллята.

8.4.1.4. Гексан перед употреблением очищают следующим образом: 700 - 800 куб. см реактива помещают в делительную воронку на 1 куб. дм, добавляют 50 куб. см концентрированной серной кислоты и встряхивают 5 мин. Фазам дают расслоиться, после чего нижний кислотный слой отбрасывают и обработку кислотой повторяют. Гексан отмывают от остатков кислоты встряхиванием с дистиллятом (порциями по 100 куб. см) до нейтральной реакции промывных вод, высушивают безводным сульфатом натрия. Затем гексан перегоняют с дефлегматором, собирая фракцию с температурой кипения 67 - 69 °С. Хранят гексан в стеклянной посуде с притертой или навинчивающейся пробкой с прокладкой из фольги, срок хранения - не более 1 года.

8.4.1.5. Изобутиловый эфир уксусной кислоты перед использованием очищают встряхиванием 3 мин. в делительной воронке вместимостью 1 куб. дм раствором гидроксида натрия (15 - 20 куб. см на 1 куб. дм эфира). Нижний слой отбрасывают, эфир промывают дистиллятом до нейтральной реакции промывных вод, сушат безводным сульфатом натрия и перегоняют, собирая фракцию с температурой кипения 116 - 117 °С. Хранят в темной стеклянной посуде.

8.4.2. Подготовка посуды к анализу

Стеклянную посуду, используемую в анализе, а также стеклянную вату для закрывания хроматографических колонок промывают горячим раствором детергента или мыла, водой (трижды), хромовой смесью, дистиллятом (трижды), ацетоном. После очистки посуду и вату сушат 2 - 3 ч при температуре 150 - 200 °С.

8.4.3. Методы приготовления ГР

8.4.3.1. Хлор- и нитрофенолы

Взвешивают на аналитических весах приблизительно по 2 мг (точная навеска с точностью до 0,1 мг) 4-нитро-, 3-хлор-, 2,4-дихлор-, пентахлор-, 2-нитро- и 2,4,6-трихлорфенолов. Навески фенолов количественно переносят ацетоном в мерные колбы вместимостью 100 куб. см, после чего объемы доводят тем же ацетоном до метки. Каждому полученному раствору приписывают концентрацию 20 мкг/куб. см с поправочным коэффициентом (ПК). Эти ГР N 1а - е стабильны при хранении в холодильнике 6 мес.

Непосредственно перед использованием готовят в мерных пробирках вместимостью 10 куб. см следующие ГР.

ГР N 2: отбирают приблизительно по 1 куб. см (точный объем с учетом вычисленных ПК) ГР N 1а - г в одну пробирку, доводят объем ацетоном до метки. ГР N 2 содержит по 2 мкг/куб. см 4-нитро-, 3-хлор-, 2,4-дихлор- и пентахлорфенолов.

ГР N 3: в другую мерную пробирку отбирают приблизительно по 1 куб. см ГР N 1д - е (точный объем с учетом ПК), доводят ацетоном до метки. Раствор содержит по 2 мкг/куб. см 2-нитро- и 2,4,6-трихлорфенолов.

8.4.3.2. Алкилфенолы

Взвешивают на аналитических весах по 50 мг 2,6-, 2,5-, 3,5- и 3,4-диметилфенолов. Навески переносят количественно в отдельные мерные колбы вместимостью 100 куб. см, растворяют в

небольшом количестве ацетона и им же доводят объем до метки. Каждый из полученных растворов ГР N 4а - г содержит 500 мкг соответствующего алкилфенола в 1 куб. см. Они стабильны при хранении в холодильнике (желательно в запаянном виде) 6 мес. Также используют ГСО фенола и ГСО 2-метилфенола концентрации 100 и 500 мкг/куб. см соответственно.

Непосредственно перед использованием готовят в мерной колбе вместимостью 100 куб. см ГР N 5. Для этого в колбу вносят по 1 куб. см ГСО фенола, ГСО 2-метилфенола, ГР N 4а - г (с учетом ПК) и ацетоном доводят объем раствора до метки. Концентрации алкилфенолов в ГР N 5 равны: 1 мкг/куб. см фенола и по 5 мкг/куб. см 2-метил-, 2,6-, 2,5-, 3,5 и 3,4-диметилфенолов.

8.4.4. Установление градуировочных характеристик метода

8.4.4.1. Хлор- и нитрофенолы

В четыре мерные пробирки вместимостью 10 куб. см отбирают 0,25; 0,5; 1,0 и 1,5 куб. см ГР N 2 (по 8.4.3.1) и доводят объем 0,1-молярным раствором углекислого натрия до 10 куб. см (с точностью до 0,2 куб. см). Эти растворы подвергают совмещенной с ацетилированием экстракции, как описано в 8.5.2.1. Концентрации в гексане полученных четырех ацетоксиаренов в расчете на свободные фенолы равны соответственно 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 мкг/куб. см. Эти анализаты измеряют на хроматографе с ДЭЗ и с колонкой на основе OV-225.

Точно так же поступают с ГР N 3, получая растворы двух остальных ацетоксиаренов тех же концентраций, что и для четырех предыдущих ингредиентов. Их измерение ведут на хроматографе с ДЭЗ и с колонкой на основе SE-30.

Градуировочный график строят в координатах "площадь пика ацетоксиарена, кв. см, - масса соответствующего хлор- или нитрофенола, введенная в прибор, мкг".

8.4.4.2. Алкилфенолы

В четыре мерные пробирки отбирают 0,2; 0,5; 1,0 и 2,0 куб. см ГР N 5 (по 8.4.3.2) и доводят объем до 10 куб. см 0,1-молярным раствором углекислого натрия. Эти растворы подвергают аналитической процедуре, описанной в 8.5.2.2. Полученные изобутилацетатные растворы содержат карболовую кислоту в концентрации 2; 5; 10 и 20 мкг/куб. см и пять алкилфенолов в концентрациях 10, 25, 50 и 100 мкг/куб. см по каждому ингредиенту. Эти анализаты измеряют на хроматографе с ПИД и с колонкой на основе АФС.

Градуировочный график строят так же, как и в случае хлор- и нитрофенолов.

8.4.5. Подготовка хроматографических колонок

8.4.5.1. Хлор- и нитрофенолы

Чистые хроматографические стеклянные колонки длиной 1,8 - 2,0 м и внутренним диаметром 3 мм промывают смесью ацетона и этилового эфира, высушивают в потоке воздуха и заполняют готовой фазой 1 и 2 (согласно 8.3) следующим образом. Один конец колонки достаточно плотно закрывают тампоном из стеклянной ваты и подсоединяют к водоструйному (либо же к масляному) насосу, а через другой конец с помощью воронки засыпают приготовленную фазу небольшими порциями, уплотняя слой постукиванием либо посредством электровибратора и следя за равномерностью заполнения. По окончании процедуры заполнения колонку отсоединяют от насоса, закрывают и второй конец тампоном из стеклянной ваты, устанавливают в термостате хроматографа, подсоединив только к испарителю (задний конец колонки к детектору временно не подключают), и кондиционируют 4 - 6 ч в токе азота при скорости 15 - 20 куб. см/мин. и температуре 100 - 120 °С, а затем 7 - 8 ч при температуре 180 - 200 °С.

8.4.5.2. Рассчитанный для заполнения такой же колонки (с некоторым запасом) объем твердого носителя инертона-супер взвешивают на технических весах (около 10 г). Порошок ссыпают в фарфоровую чашку. Навеску АФС в количестве 5% от массы носителя (около 0,7 г) растворяют в этиловом (диэтиловом) эфире и этот раствор наливают в ту же чашку (раствор должен покрывать носитель). Чашку устанавливают на водяную баню, и эфир очень осторожно удаляют при постоянном перемешивании - для получения однородной массы. По достижении хроматографической фазой воздушно-сухого состояния чашку помещают в сушильный шкаф и выдерживают около 1 ч при температуре 100 °С. Полученной фазой заполняют хроматографическую колонку, при этом параметры последней и алгоритм операции аналогичны описанным в 8.4.5.1.

8.4.6. Подготовка хроматографов к работе

Подготовку хроматографов осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Расходы газов (азота, водорода и воздуха) устанавливают с помощью пенного расходометра. Хроматографические колонки после кондиционирования (критерий полноты - соответствие дрейфа нулевой линии самописца и нерегулярных шумов паспортным данным прибора) подсоединяют к детекторам и проверяют на герметичность с помощью мыльной пены.

Рабочие параметры хроматографа с ДЭЗ (для прибора "Цвет-100", мод. 110) при хроматографировании ацетилпроизводных хлор- и нитрофенолов (НЖФ OV-225 и SE-30) следующие:

Рабочие шкалы электрометра,

10^{-12} A	10; 20; 50
Скорость лентопротяжки самописца, мм/ч	240
Расход газов, куб. см/мин.:	
азот в колонку	25 - 30
азот в ДЭЗ	110 - 120
Температура, °C:	
колонки	130 - 150
испарителя	200 - 220
детектора	220 - 230

Рабочие параметры хроматографа с ПИД (для прибора "Хром-5") при хроматографировании алкилфенолов (НЖФ АФС) следующие:

Рабочие шкалы электрометра, 10^{-12} A	2; 4; 8; 16
Скорость лентопротяжки, мм/ч	180
Расход газов, куб. см/мин.:	
азота	20 - 25
водорода	25 - 30
воздуха	280 - 300
Температура, °C:	
колонки	изотерма 90 °C (3 мин.), программирование 90 - 200 °C со скоростью 10 °C/мин.
испарителя	220 - 230
ПИД	230 - 240

8.4.7. Определение характеристик линейности детектирования

Дозируют ГР смесей хлор- и нитрофенолов, с одной стороны, и карболовой кислоты и алкилфенолов, с другой, для получения четырех - шести концентраций, отличающихся в рядах не более чем вдвое. Эти пробы проводят через все стадии анализа (согласно 8.5). По 1 мкл анализата хроматографируют. Рассчитывают площади пиков S на полученных хроматограммах и определяют отношение Q концентраций с к S: Q = c / S. Линейность детектирования выдерживается, если соседние Q отличаются не более чем на 5%, т.е. $\left[(Q_{n+1} - Q_n / Q_{n+1})\right] \cdot 100 < 5\%$.

8.5. Выполнение КХА

8.5.1. Извлечение ингредиентов

Предварительно взвешенную (технические весы) пробу ДО естественной влажности (5 - 20 г) или фильтр (фильтры) со взвесью помещают в центрифужную пробирку, добавляют 10 куб. см (или же большее количество) 0,1-молярного раствора углекислого натрия и перемешивают на микроразмельчителе в течение 5 мин. Смесь центрифугируют 10 - 15 мин. при скорости 1500 об./мин. до полного разделения твердой и жидкой фаз. Последнюю декантируют в склянку вместимостью 50 куб. см, а в центрифужную пробирку добавляют новую такую же порцию раствора углекислого натрия и извлечение проводят второй раз. Объединенную вытяжку объемом ~20 куб. см делят пополам, одну аликвоту используют для определения хлор- и нитрофенолов, а другую - алкилфенолов.

8.5.2. Реэкстракция и дериватизация

8.5.2.1. Хлор- и нитрофенолы

Аликвоту содовой вытяжки, полученной по описанному в 8.5.1 способу, помещают в делительную воронку вместимостью 25 куб. см, добавляют 1 куб. см гексана, содержащего 0,2 куб. см уксусного ангидрида, и энергично встряхивают 3 мин. Дают смеси расслоиться (10 - 15 мин.), после чего нижний водный слой отбрасывают, а гексановый экстракт, содержащий ацетилдериваты, сливают в мерную пробирку вместимостью 5 куб. см, пропуская через воронку с 1 - 2 г безводного сульфата натрия. Полученный экстракт является АР для измерения на хроматографе.

8.5.2.2. Алкилфенолы

Другую аликвоту содовой вытяжки помещают в пробирку с притертой пробкой, подкисляют соляной кислотой до pH = 1 - 2, не допуская нагревания смеси намного выше комнатной температуры. Затем в пробирку вносят 0,1 куб. см изобутилацетата, закрывают пробкой и встряхивают 5 мин. Верхний

органический слой служит АР для хроматографирования.

8.5.3. Холостые определения

Для выполнения холостого определения берут те же объемы реактивов, что и для проб, и их проводят через все операции анализа. Если на хроматограммах холостой пробы появляются пики, идентичные пикам анализируемых ингредиентов, то необходимо установить источник загрязнения, дифференцируя реактивы, дистиллят и (или) посуду.

Для проверки чистоты используемой посуды ее ополаскивают порцией ацетона и 1 куб. мм полученного смывного раствора проверяют на хроматографе. Проверке на чистоту подлежит также используемый в анализе микрошприц.

8.5.4. Определение сухой массы проб ДО

Согласно 6.5.3.

8.5.5. Проведение измерений

В испаритель хроматографа, снабженного соответственно ДЭЗ и ПИД, вводят 1 - 2 куб. мм АР (получение их описано в 8.5.2.1 и 8.5.2.2) и записывают хроматограмму. После выхода пика ацетилпроизводного пентахлорфенола (из группы хлор- и нитрофенолов) или пика 3,4-диметилфенола (из группы алкилфенолов) (названные ингредиенты характеризуются наибольшими индексами удерживания), оставляют прибор в холостом режиме работы на 10 - 20 мин. для предотвращения оседания на колонках высококипящих примесей, содержащихся в анализатах.

8.5.5.1. Хлор- и нитрофенолы

В испаритель вышедшего на режим хроматографа с ДЭЗ и с колонкой с OV-225 вводят микрошприцем 1 куб. мм первой (самой концентрированной) смеси ацетоксиаренов фенолов из ГР N 2 (согласно 8.4.4.1) и записывают хроматограмму (рисунок 2). Время удерживания ингредиентов (таблица 9) находят как среднее из трех результатов.

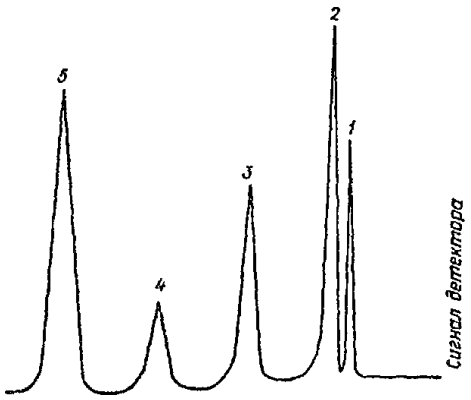

Рисунок 2 - Типичная хроматограмма смеси
хлор- и нитрофенолов. Неподвижная фаза OV-225 (5%),
длина колонки 2 м.
1 - 3-хлорфенол; 2 - 2,4-дихлорфенол;
3 - 2-нитрофенол + 2,4,6-трихлорфенол;
4 - 4-нитрофенол; 5 - 2,3,4,5,6-пентахлорфенол

Таблица 9

ОВУ ХЛОР- И НИТРОФЕНОЛОВ В УСТАНОВЛЕННЫХ
В МЕТОДИКЕ УСЛОВИЯХ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЯ

Ингредиент	ОВУ для НЖФ	
	OV-225	SE-30
3-хлорфенол	0,15 - 0,17	0,09 - 0,11
2,4-дихлорфенол	0,19 - 0,21	0,19 - 0,21
2,4,6-трихлорфенол	0,45 - 0,47	0,40 - 0,42

2-нитрофенол	0,45 - 0,47	0,12 - 0,13
4-нитрофенол	0,69 - 0,71	0,19 - 0,21
Пентахлорфенол	1,0	1,0

Примечания:
1. ОВУ приведены для прибора "Цвет-100", мод. 110.
2. Точка отсчета - ВУ ацетоксипентахлорбензола.
3. Параметры хроматографирования даны в 8.4.6.

Вводят в испаритель хроматографа 1 куб. мм АР пробы, полученной, как описано в 8.5.2.1. Хлор- и нитрофенолы идентифицируют, сравнивая ВУ дериватов на полученной хроматограмме с ВУ ацетоксиаренов на хроматограмме градуировочной смеси. При обнаружении на хроматограммах анализатов пика с ОВУ 0,45 - 0,47, соответствующего неразделяемой на OV-225 смеси 2-нитро- и 2,4,6-трихлорфенолов, необходимо дополнительное исследование на приборе с колонкой на основе SE-30, на которой вышеуказанные фенолы разделяются (таблица 9 и рисунок 3).

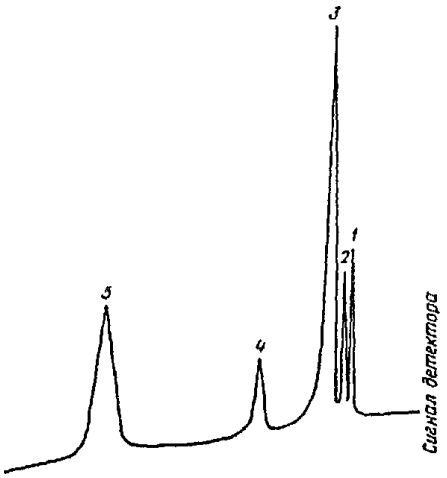

Рисунок 3 - Типичная хроматограмма хлор- и нитрофенолов.
Неподвижная фаза SE-30 (5%), длина колонки 2 м.
1 - 3-хлорфенол; 2 - 2-нитрофенол; 3 - 2,4-дихлорфенол + 4-нитрофенол; 4 - 2,4,6-трихлорфенол;
5 - 2,3,4,5,6-пентахлорфенол

8.5.5.2. Алкилфенолы

В испаритель вышедшего на режим хроматографа с ПИД вводят микрошприцем 0,2 - 1,0 куб. мм ГР N 5 (согласно 8.4.3.2), запускают температурную программу и записывают хроматограмму (рисунок 4). Время удерживания ингредиентов (таблица 10) находят как среднее из трех результатов.

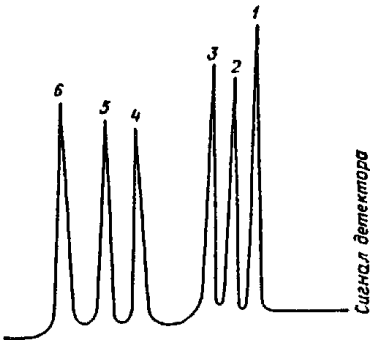

Рисунок 4 - Типичная хроматограмма смеси алкилфенолов.

Неподвижная фаза антифомсилан (5%), длина колонки 2 м.
1 - фенол; 2 - 2-метилфенол; 3 - 2,6-диметилфенол;
4 - 2,5-диметилфенол; 5 - 3,5-диметилфенол;
6 - 3,4-диметилфенол

Примечание - Хлор- и нитрофенолы не мешают определению алкилфенолов. Исключение составляет 2-нитрофенол, который в условиях данной методики выходит на АФС одним пиком с карболовой кислотой. Поэтому пик последней на хроматограмме алкилфенолов (рисунок 4, пик 1) может оказаться завышенным за счет сигнала 2-нитрофенола. В таких случаях содержание фенола в пробах следует вычислять по разности с учетом концентрации 2-нитрофенола. Для этого дополнительно строят ГГ для 2-нитрофенола с использованием ГР N 3 (согласно 8.4.3.1) и прибора с ПИД по аналогии с тем, как это описано для алкилфенолов.

Таблица 10

ОВУ АЛКИЛФЕНОЛОВ В УСТАНОВЛЕННЫХ В МЕТОДИКЕ УСЛОВИЯХ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЯ

Ингредиент	ОВУ
Карболовая кислота	0,25 - 0,27
2-метилфенол	0,31 - 0,33
2,6-диметилфенол	0,37 - 0,39
2,5-диметилфенол	0,64 - 0,66
3,5-диметилфенол	0,83 - 0,85
3,4-диметилфенол	1,0

Примечания:
1. ОВУ приведены для прибора "Хром-5" с колонкой с НЖФ АФС.
2. Точка отсчета - 3,4-диметилфенол.
3. Параметры хроматографирования даны в 8.4.6.

Вводят в испаритель прибора 1 - 5 куб. мм анализата исследуемой пробы, полученного, как описано в 8.5.2.2. Алкилфенолы идентифицируют, сравнивая ВУ ингредиентов на хроматограмме с ВУ компонентов искусственной смеси.

8.6. Вычисление результатов КХА и их оформление

Площади пиков ингредиентов (кв. см) рассчитывают по формуле:

$$S = h \times a.$$

Содержание фенолов в анализируемых пробах ДО или взвеси $\left(10^{-3}\ ‰\right)$ находят по формуле:

$$c = \frac{m_{хр} v K_{ф}}{v_{хр} M(\text{или } P)}. \quad (8.1)$$

При выражении содержания фенолов в пробах взвеси в мкг/куб. дм в формулу вместо M (P) следует подставлять V.

Примечание - При одновременном присутствии в анализатах натурных проб ДО и взвеси карболовой кислоты и 2-нитрофенола площадь пика первого из этих ингредиентов, подставляемая в расчетную формулу, должна быть исправлена. Для этого по найденной концентрации второго ингредиента (при измерении на приборе с ДЭЗ) с помощью дополнительного ГГ (согласно примечанию к 8.5.5.2) находят площадь, приходящуюся на 2-нитрофенол.

8.7. Оперативный контроль погрешности измерений по методике

Для данной методики установлены значения НОКХП (при использовании метода добавок), приведенные в таблице 11.

Таблица 11

Ингредиент	Диапазон измерений, 10^{-3} промилле	НОКХП методики, %		
		Сходимость при p = 0,95 d	Воспроизводимость при p = 0,95 D	Погрешность при p = 0,95 F
Карболовая кислота	от 0,5 до 60,0	28,0	12,6	51,6
2-метилфенол	0,5 60,0	23,5	9,8	56,4
3,5-диметилфенол	0,5 60,0	28,2	11,2	45,6
3,4-диметилфенол	0,5 60,0	14,0	5,6	38,4
2,6-диметилфенол	0,5 60,0	19,4	7,0	43,2
2,5-диметилфенол	0,5 60,0	41,6	15,4	71,0
4-хлорфенол	2,0 20,0	14,4	5,6	30,0
2,4-дихлорфенол	2,0 20,0	12,0	4,2	29,0
2,4,6-трихлорфенол	2,0 20,0	17,2	7,0	29,0
Пентахлорфенол	2,0 20,0	17,4	7,0	30,0
2-нитрофенол	2,0 20,0	22,0	8,4	31,2
4-нитрофенол	2,0 20,0	22,0	11,2	33,6

8.8. Затраты рабочего времени на проведение КХА

Для анализа 10 проб ДО и взвеси требуется 44,25 чел.-ч (хлор- и нитрофенолы) и 40,25 чел.-ч (алкилфенолы), в том числе на:

- взятие проб из пробоотборника - 0,25;
- приготовление растворов реактивов - 6;
- подготовку посуды - 4;
- пробоподготовку - 6;
- подготовку прибора к измерениям - 4;
- выполнение измерений:

хлор- и нитрофенолы - 20;

алкилфенолы - 16;

- на выполнение расчетов - 4.

Для анализа каждой пробы морской взвеси требуется добавочное время на фильтрование воды - от 0,5 до 4,0 чел.-ч в зависимости от скорости фильтрации и объема воды.

9. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении работы по данному РД следует руководствоваться и неукоснительно соблюдать требования, изложенные в главе "Химические лабораторные работы" наставления [41] и внутрилабораторных инструкциях, особенно в частях, касающихся электробезопасности, обращения с токсичными, вредными, огнеопасными химикатами, правил работы с сосудами под давлением.

10. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Работы по методикам РД могут выполняться инженерами или химиками-аналитиками со средним специальным или высшим образованием либо лицами с более низкой квалификацией, прошедшими специальное целевое (предметное) обучение.

11. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ КХА

Химические анализы должны проводиться в хорошо вентилируемом лабораторном помещении, оборудованном вытяжным шкафом, водопроводом, канализацией, источниками сжатых газов.

Параметры микроклимата в помещении должны быть следующими: температура воздуха 18 - 25 °С, давление 630 - 800 мм рт. ст., относительная влажность воздуха 45 - 80%.

Приложение А
(обязательное)

ОТБОР ПРОБ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ВЗВЕСИ

1. Донные отложения

Отбор масс ДО осуществляется с помощью чистых (отмытых) грунтовой трубки любого типа или дночерпателя (типа ДЧ либо иного). В первом случае имеется возможность дифференциации (стратифицирования) массы, во втором практически всегда имеют дело с интегральными пробами. Пробы отбирают фарфоровой ложкой или шпателем (при отборе проб для анализа на НУВ и фенолы допускается пользоваться металлическим инструментом) из средней, не соприкасающейся со стенками пробоотборника, части массы ДО (особенно это условие важно соблюдать при анализе на элементы). Отобранную массу ДО тщательно гомогенизуют (перемешивают), освобождая ее, насколько это только возможно, от макровключений (камешков, обломочного материала, водорослей и т.п.), помещают в широкогорлую стеклянную (а для определения СЭ - пластиковую) емкость с хорошо закрывающейся крышкой. Не обрабатываемые сразу пробы хранят в морозильной камере холодильника при температуре не выше -10 °С. Срок хранения не должен превышать 2 мес. Время содержания проб без охлаждения следует стремиться максимально сокращать. Массы ДО, отобранные для определения НУВ, допускается консервировать соляной кислотой из расчета 1 куб. см на 10 г ДО, и такие пробы, естественно, можно не замораживать.

Перед отбором проб в емкости последние надлежит обработать реактивами, используемыми для экстракции (извлечения) соответствующих ингредиентов и/или для приготовления АР (анализатов), для предотвращения постороннего загрязнения, а именно: при определении СЭ - 1%-м раствором азотной кислоты и деионизованной водой; СПАВ - хлороформом (АПАВ) или бензолом (КПАВ и НПАВ) с контролем чистоты на ААС; НУВ - четыреххлористым углеродом с контролем на ИК-спектрофотометре или анализаторе; фенолов - ацетоном и дистиллятом. Аналогично подготавливают емкости, предназначенные для хранения проб морской взвеси.

2. Морская взвесь

Сбор взвеси в морской воде производят фильтрованием пробы воды. Последнюю с этой целью отбирают пластиковыми (конструкции Нискина, "Гидробиос" и т.п.) или стеклянными (например, типа ГР-18) батометрами с требуемых горизонтов. Фильтрование ведут в устройствах для ультрафильтрации (типа фильтра аналитического ФА-47 фирмы "Тензор", Дубна, установки ФМ-02 по [42]), скомплектованных с вакуумными (форвакуумными) насосами с разрежением не хуже 55 кПа (ОХ-10 - по [43]; НРВ-0,25Д - по ГОСТ 14707 и др.). В качестве матрикс предпочтительны ядерные (мембранные) фильтры с диаметром отверстий 0,45 мкм (океанографический стандарт).

Подготовка матрикс заключается в следующем. Если нет штатных фильтров к установке, их нарезают соответственно диаметру устройства. Для определения СЭ фильтры очищают двухкратным кипячением по 20 мин. в 1%-м растворе азотной кислоты и двухкратным - в деионизированном дистилляте, а для определения органических ЗВ фильтры очищают трехкратным кипячением по 10 мин. в дистилляте. Затем фильтры высушивают на воздухе и помещают в эксикатор. Перед использованием фильтры доводят до постоянной массы (факультативно, когда содержание ЗВ во взвеси должно быть выражено в 10^{-3} ‰), нумеруют и укладывают в транспортабельные герметичные емкости.

Процесс фильтрования ведут при постоянном перемешивании (взмучивании) морской воды для предотвращения сорбции взвеси на стенках резервуара. Объем фильтрата зависит от содержания взвеси в исходной воде и может составлять от 0,5 до 100 куб. дм и более. Фильтры со взвесью

ополаскивают небольшим количеством дистиллята (при определении СЭ - деионизованного), лучше не прекращая отсоса, для удаления морских солей во избежание искажения массы отобранной взвеси (при выражении содержания ЗВ в весообъемных единицах эту операцию, естественно, не производят).

Подсушенные на воздухе фильтры со взвесью помещают в емкости. Хранить их следует в морозильной камере холодильника при температуре не выше -10 °С (не более 1 мес.). Сроки содержания проб взвеси без охлаждения, так же как и проб ДО, должны быть как можно меньшими.

Приложение Б
(обязательное)

КОНТРОЛЬ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИК

1. Оперативный контроль погрешности

Для проведения оперативного контроля погрешности методик данного РД хорошо гомогенизированную пробу ДО или фильтры со взвесью делят на две части. Одну часть проводят через стадии анализа, и содержание соответствующего i-го ЗВ в 1 г пробы измеряют 5 раз. Определяют среднее значение:

$$\bar{X}_i = \frac{1}{5}\sum_{j=1}^{5} X_{ij} \text{ . (Б.1)}$$

Во вторую часть пробы v_2 вносят измеряемый ингредиент в таком количестве m, чтобы его концентрация $\bar{C}_{i\Sigma}$ стала равна 2 - 4 $\bar{X}_i$. Пробу с добавкой также анализируют по методике 5 раз. Среднее значение $\bar{C}_{i\Sigma}$ находят по формуле, аналогичной (Б.1). После этого вычисляют:

$$K_{доб} = \frac{\left[\bar{C}_{i\Sigma} - \bar{X}_i - \bar{C}_{доб}\right]\cdot 100}{\bar{C}_{доб}},$$

где $\bar{C}_{доб}$ - добавочная концентрация ингредиента, равная m/v_2.

Значение $K_{доб}$ сравнивают с нормативом F из таблиц 3, 5, 7 и 11 РД. Если $K_{доб} \le F$, то погрешность измерений по методике не превышает норматива и результат контроля считается удовлетворительным. Если же $K_{доб} > F$, то результат контроля неудовлетворителен и должны быть исследованы причины несоответствия. Таковыми причинами могут быть как технологические отклонения от прописи, так и некачественность применяемых реактивов и стандартных веществ. После принятия корректирующих мер по реализации методики оперативный контроль (ОК) повторяют.

Данная процедура позволяет контролировать стабильность градуировочных характеристик методик.

Результаты измерений заносятся в журнал ОК по нижеприведенной форме (таблица Б.1).

Таблица Б.1

Загрязняющее вещество	Масса пробы (г) или объем воды, куб. дм	Концентрация ЗВ, 10^{-3} промилле или мкг/куб. дм	$\bar{X}_i$, 10^{-3} промилле или мкг/куб. дм	Внесено добавки	Концентрация ЗВ (фон + доб.), 10^{-3} промилле или мкг/куб. дм	$\bar{C}_i$СИГМА, 10^{-3} промилле или мкг/куб. дм	К доб	Норматив F	Вывод (уд. или неуд.)	Контроль сходимости	Расчет d_p	Норматив d	Вывод (уд. или неуд.)	Дата контроля
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
		X_{11} X_{12} X_{13} X_{14} X_{15}			C_i SUM 1 C_i SUM 2 C_i SUM 3 C_i SUM 4 C_i SUM 5					A_1 A_2				

Контроль производится 1 раз в 2 мес. или каждый раз после ремонта, модернизации, перемонтажа измерительного прибора.

2. Контроль сходимости

Проводят 2 измерения содержания ЗВ в пробе ДО, ранее уже анализировавшейся, или в ГСО ДО. Результаты измерений заносятся в графу 11 таблицы Б.1. По разности результатов находят значение сходимости d_p по формуле:

$$d_p = \frac{(A_1 - A_2) \cdot 100}{\bar{X}_i},$$

где $\bar{X}_i$ - известная по предыдущему анализу концентрация ЗВ.

Значение d_p должно быть $\leq d$ из соответствующих таблиц 3, 5, 7 и 11. В этом случае наблюдается удовлетворительная сходимость. Если $d_p > d$, то сходимость неудовлетворительна. Периодичность контроля сходимости - после 20 - 30 анализов. Контрольные пробы хранят в холодильнике не более 2 мес.

Примечание - По методическим причинам контроль сходимости результатов при определении ЗВ во взвесях невыполним.

Приложение В
(информационное)

БИБЛИОГРАФИЯ

1. ТУ 25-7713.0031. Весы лабораторные 4-го класса (технич.), модель ВЛ 3134 М.
2. ТУ 79 РСФСР-335. Сушильный шкаф.
3. ТУ 92 208. Электроплитка с закрытой спиралью и регулятором температуры, тип ПЭК-800/3.
4. ТУ 6-19-45. Флаконы полиэтиленовые.
5. ТУ 79 РСФСР 102. Насос вакуумный, тип НВЭ.
6. ТУ 25-11-1173. Колба Бунзена.
7. ТУ 64-1-596. Промывалка пластмассовая.
8. ТУ 6-09-2502-77. Вода деионизированная.
9. ГСО 2293. Стандартный образец металлов.
10. ГСО 2294. Стандартный образец металлов.
11. ТУ 6-21-39. Поверочный газ нулевой.
12. ТУ 25-05-1689. pH-метр марки "pH-121".
13. ТУ 25-11-834-73. Мешалка магнитная с подогревом ММЗМ.
14. ТУ 64-1-707. Штатив лабораторный с лапками и кольцами, тип ШЛ.
15. ТУ 6-09-1678-77. Фильтры бумажные.
16. ТУ 25-11-1045. Колонка ионообменная.
17. ТУ 6-09-64-75. Додецилсульфат натрия.
18. ТУ 6-09-15-121-74. Цетилпиридинийхлорид.
19. ТУ 6-09-10-845-77. Этилендиамин.
20. ТУ 6-09-587-76. Хлорид аммония.
21. ТУ 6-09-402-75. Спирт изопропиловый.
22. ТУ 301-12-009-91. Анализатор содержания нефтепродуктов в воде лабораторный АН-2.
23. ТУ 5.375-4170. Центрифуга типа ЦАС-3 У-42.
24. ТУ 46-22-608. Баня водяная.
25. ТУ 6-09-1181-76. Бумага индикаторная универсальная.

26. ТУ 6-09-3916-75. Алюминия оксид для хроматографии II степени активности.
27. ТУ 6-09-3219-75. Углерод четыреххлористый.
28. ТУ 6-09-3375-78. Гексан.
29. ТУ 6-09-3659-74. Гексадекан.
30. ТУ 6-09-921-75. Изооктан, д/хроматографии.
31. ТУ 6-09-06-454. Изооктан, д/спектроскопии.
32. ТУ 25-1819.0021-90. Секундомер.
33. ТУ 25-1894.003-90. Секундомер.
34. ТУ 25-05-2152. Микрошприц.
35. ТУ 25-05-2815. Колонка хроматографическая.
36. ТУ 6-09-3513-75. Ацетон.
37. ТУ 6-09-701-76. Изобутиловый эфир уксусной кислоты.
38. ФС 42 1865. Антифомсилан.
39. ГСО N 1762. Стандартный раствор фенола.
40. ГСО N 1763. Стандартный раствор 2-метилфенола.
41. Правила по технике безопасности при проведении наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. - Л.: Гидрометеоиздат, 1983.
42. ТУ 1Г2.966.249. Фильтры мембранные типа ФМ-02.
43. ТУ 64-1-2941-81. Отсасыватель хирургический ОХ-10.