

Госстандарт Российской Федерации
Восточно-Сибирский НИИ
физико-технических и радиотехнических измерений

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации МВИ
№ 02-2001

Методика выполнения измерений поверхностной плотности бенз[а]пирена в снежном покрове, разработанная Лимнологическим институтом СО РАН и регламентированная документом «КАЧЕСТВО СНЕЖНОГО ПОКРОВА. ПОВЕРХНОСТНАЯ ПЛОТНОСТЬ БЕНЗ[А]ПИРЕНА. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МЕТОДОМ ВЭЖХ», аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация проведена по результатам метрологической экспертизы названного документа и отчета об исследовании погрешности методики.

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

- Объект измерения - снежный покров;
- Измеряемая величина – поверхностная плотность бенз[а]пирена;
- Диапазон измерения – от 0,5 до 50 мкг/м²;
- Пределы допускаемой относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95 во всем диапазоне измерений - $\pm 10\%$; случайная составляющая погрешности – не более $\pm 6\%$.

Аттестованная методика выполнения измерений может использоваться в средах, подлежащих государственному метрологическому контролю и надзору.

Директор

О.И.Гудков

Главный метролог

И.А.Соков



8 июля 2001 г.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ЛИМНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

“СОГЛАСОВАНО”
Директор ВС НИИФТРИ
О.И. Гудков
13.06 2001 г.

“УТВЕРЖДАЮ”
Директор ЛИН СО РАН
И.А. Грачев
7 июля 2001 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ
КАЧЕСТВО СНЕЖНОГО ПОКРОВА.
ПОВЕРХНОСТНАЯ ПЛОТНОСТЬ БЕНЗ[А]ПИРЕНА.
МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МЕТОДОМ ВЭЖХ

ФР.1.31.2001

ИРКУТСК - 2001

1. РАЗРАБОТАНА

Лимнологическим институтом Сибирского Отделения РАН

И.о. заведующего отдела жидкостной хроматографии,

д.х.н.

Старший научный сотрудник отдела жидкостной
хроматографии, к.х.н.

Научный сотрудник лаборатории гидрохимии
и химии атмосферы



Г.И.Барам



А.Г.Горшков



И.И.Маринайте

2. АТТЕСТОВАНА

Восточно-Сибирским научно-исследовательским институтом физико-технических и
радиотехнических измерений

Зам. директора по науке



В.Н.Егоров

Гл. метролог

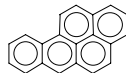


И.А.Соков

3. ЗАРЕГИСТРИРОВАНА

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений поверхностной плотности бенз[а]пирена (Б[а]П) в снежном покрове в диапазоне от 0,5 до 50 мкг/м² на основе метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Б[а]П относится к группе полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), имеет брутто формулу C₂₀H₁₂ и структурную формулу молекулы:



Б[а]П обладает ярко выраженными канцерогенными и мутагенными свойствами и на этом основании отнесен к группе суперэкоксикантов. Основными антропогенными источниками поступления Б[а]П в окружающую среду являются выбросы в атмосферу объектов теплоэнергетики, металлургических заводов, автотранспорта. В атмосфере Б[а]П ассоциирован преимущественно с аэрозольными частицами. Размеры частиц аэрозоля в значительной степени определяют дальнейшее поведение Б[а]П – осаждение из атмосферного воздуха с крупными частицами и его перенос воздушными массами от источников в зависимости от локальных метеоусловий и направлений ветров. Выпадение Б[а]П вместе с атмосферными осадками в зимнее время приводит к его накоплению в снежном покрове. Измерение поверхностной плотности Б[а]П в снежном покрове дает возможность:

1. определить зоны распространения выбросов от источников,
2. оценить в зонах рассеивания выбросов:
 - средние концентрации Б[а]П в приземном слое атмосферы за период накопления снежного покрова;
 - среднюю интенсивность выпадения Б[а]П из атмосферы на подстилающую поверхность, т.е. интенсивность антропогенного загрязнения;
 - степень риска как для здоровья человека, так и для окружающей среды.

Предельно допустимая концентрация (*ПДК*) для Б[а]П в снежном покрове в России не установлена; *ПДК* для питьевой воды равна 5 нг/дм³, в странах ЕЭС - 10 нг/дм³; среднесуточная $\overline{ПДК}$ для атмосферного воздуха равна 1 нг/м³.

1. Погрешности измерений

Согласно ГОСТ 12.1.016-79, относительная погрешность измерения концентраций вредных веществ в объектах окружающей среды не должна превышать ± 25 %.

Методика обеспечивает выполнение измерений с относительной погрешностью в пределах $\pm 10\%$ при доверительной вероятности 0,95 во всем диапазоне измеряемых концентраций. Случайная составляющая погрешности не превышает $\pm 6,0\%$ ($\text{СКО} \leq 3,0\%$).

2. Метод измерения

Для измерения поверхностной плотности Б[а]П в снежном покрове пробы снега отбирают в виде кернов с известной площадью. Керны вырезают на всю глубину снежного покрова с помощью снегомера, типа ВС-43. Отобранные пробы снега помещают в полиэтиленовые мешки и хранят до анализа при температуре $-(15 \div 20)^\circ\text{C}$.

Поверхностную плотность Б[а]П в пробе (Q_n , $\text{мкг}/\text{м}^2$) измеряют косвенным методом в соответствии с выражением:

$$Q_n = \frac{M_n}{S_n}, \quad (1)$$

где: M_n - масса Б[а]П в анализируемой пробе, мкг ;

S_n - площадь поверхности, с которой собрана проба, м^2 .

В пробах снега Б[а]П полностью сорбирован на твердых частицах. Для измерения массы Б[а]П в пробе снег в лаборатории растапливают, талую воду фильтруют, Б[а]П экстрагируют *n*-гексаном с высушенного фильтра, полученный экстракт выпаривают, сухой остаток в микропробирке хроматографа растворяют в известном объеме метанола или ацетонитрила, полученные растворы хроматографируют. Анализ проводят на хроматографе типа «Миличром А-02» с колонкой, упакованной сорбентом «Nucleosil-5, C18, РАН». Градуировку хроматографа проводят с помощью растворов Б[а]П в *n*-гексане, имитирующих экстракты фильтра. Градуировочные растворы готовят из аттестованной смеси (АС), полученной на основе раствора ГСО концентрации Б[а]П, а при его отсутствии – на основе реактива Б[а]П, имеющего чистоту 99%. При хроматографировании в качестве элюентов применяют смеси метанола или ацетонитрила с водой. Детектирование оптического сигнала проводят на двух длинах волн 284 и 296 нм, обеспечивающих максимальную чувствительность и селективность. Для идентификации пиков Б[а]П на хроматограммах используют два параметра - время удерживания (t_R) и спектральное отношение (R). Время измерения по настоящей методике составляет 30 мин без учета времени на подготовку пробы.

Примеры хроматограмм градуировочных растворов и реальных проб приведены в приложении.

Масса Б[а]П в пробе снега (M_n , мкг) равна его массе в экстракте (M_s , мкг):

$$M_n = M_s, \quad (2)$$

Объединяя выражения (1) и (2) получают основное уравнение измерения для массовой концентрации Б[а]П в снежном покрове:

$$Q_n = \frac{M_s}{S_n}, \quad (3)$$

С целью повышения точности и оперативного контроля сходимости результатов измерения проводят на двух кернах снега, отбираемых одновременно в одинаковых условиях с общей плотности 2 дм^2 , полученные результаты усредняют. В случае измерения на одной пробе случайная погрешность результата увеличивается в 1,4 раза.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

| | |
|---|---|
| Жидкостный хроматограф “Милихром А-02” с колонкой 2x75 мм, упакованной обращеннофазным сорбентом (Nucleosil 5-C18, РАН) с эффективностью разделения не менее 3000 т.т. по пику Б[а]П) | ТУ 25-7405-0009-89 |
| Снегомер весовой ВС-43 | ТУ 25-04-1739-71 |
| ГСО состава Б[а]П в <i>n</i> -гексане, массовая концентрация в диапазоне 95-105 мкг/см ³ , относительная погрешность аттестованного значения не более ±1,2 % | ГСО 7515-98 |
| Б[а]П, степень чистоты 99 % | Каталог «Supelco» (Швейцария) 1999, Cat, No 48564 |
| Весы аналитические лабораторные ВЛР-200 | ГОСТ 24104 – 80Е |
| Пипетки 2-го класса точности, вместимостью 1 см ³ | ГОСТ 20292-74 |
| Пипетки 2-го класса точности, тип 2, вместимостью 2 см ³ | ГОСТ 29228 |
| Колбы мерные 2-го класса точности, вместимостью 10, 50 и 500 см ³ | ГОСТ 1770-74 |
| Цилиндры мерные, вместимостью 50, 100, 1000 см ³ | ГОСТ 1770-74Е |
| Микрошприц, вместимостью 50 мм ³ | ТУ 6-80 5Е |
| <i>3.2. Вспомогательные устройства и посуда</i> | |
| Ультразвуковая ванна «Лаборетте 17», «FRITSCH CmbH» (Германия) | Каталог «FRITSCH CmbH», 1999 Cat. No 17.202.00 |
| Испаритель вакуумный ротационный | ТУ 25-11-917-76 |
| Делительная воронка, вместимостью 1 дм ³ | ГОСТ 23932-79Е |
| Колбы плоскодонные конические с пришлифованной пробкой | ГОСТ 25336-82 |

| | |
|--|---|
| вместимостью 100 см ³ , 150 см ³ | |
| Колбы яйцевидные объемом 10 см ³ с пробкой | ГОСТ 25336-82 |
| Стаканы химические вместимостью 1 дм ³ | ГОСТ 25336-82 |
| Установка для перегонки <i>n</i> -гексана: | ГОСТ 1770-74 |
| Колба круглодонная, 1 дм ³ | |
| Дефлегматор, l=40 см | ГОСТ 9425-60 |
| Насадка Вюрца | ГОСТ 9425-60 |
| Холодильник Либиха | ГОСТ 9499-60 |
| Алонж | ГОСТ 25336-82 |
| Установка для фильтрования: | Каталог «Supelco» |
| Воронка с держателем фильтра | (Швейцария) 2000, Cat, No 57173 |
| Фильтры мембранные «Nylon 66» 0,45 мкм, 47 мм | Каталог «Supelco» (Швейцария) 2000, Cat, No 58067 |
| Колба для фильтрования под вакуумом | СТУ 30-6341-63 |
| Насос водоструйный | ГОСТ 10696-63 |
| Шкаф сушильный СНОЛ | ГОСТ 13474-79 |
| Эксикатор | ГОСТ 6371-52 |
| <i>3.3. Реактивы и материалы</i> | |
| <i>n</i> -Гексан, х.ч. | ТУ 6-09-3375-78 |
| Ацетонитрил для хроматографии, х.ч. | ТУ 6-09-4326-76 |
| Метанол, х.ч. | ГОСТ 6995-77 |
| Вода дистиллированная | ГОСТ 6709-72 |
| Кислота серная ($\rho=1,84$ г/см ³), х.ч. | ГОСТ 4204-77 |
| Кальций хлористый | ГОСТ 4161-77 |
| Аргон газообразный, 1 сорт | ГОСТ 10157-79 |
| Универсальная индикаторная бумага, рН 0-12 | ГОСТ 5496-57 |
| Трубка резиновая полувакуумная, тип 1 | ГОСТ 5496-77 |

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

4. Требования безопасности

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

- в соответствии с РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы»;
- 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);
- в соответствии с правилами работы в лаборатории с веществами огнеопасными и 1-го класса опасности. В частности, особую осторожность необходимо соблюдать при работе с кристаллическим Б[а]П и его растворами. При его взвешивании следует пользоваться респиратором и резиновыми перчатками. Все работы с растворами и экстрактами Б[а]П следует проводить в вытяжном шкафу, при отборе порций раствора использовать пипетки с грушей.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже инженера – химика, навыки работы с персональным компьютером, прошедшие обучение хроматографическим методам анализа, стажировку на хроматографе “Милихром А-02” и изучившие настоящую методику.

6. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений должны быть соблюдены следующие условия:

- при отборе проб снега - в соответствии с РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы»;
- при проведении хроматографического анализа - в соответствии с «Руководством по эксплуатации» хроматографа.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений по настоящей методике проводят следующие работы: подготовку (очистку) посуды, растворителей и реактивов, приготовление рабочих растворов, приготовление аттестованной смеси и растворов для градуировки, градуировку хроматографа.

7.1. Подготовка посуды

Посуду, используемую для плавления снега, фильтрации снеговой воды экстракции фильтров, хранения, измерения объемов экстрактов и аттестованных смесей тщательно моют моющими средствами, хромовой смесью, последовательно ополаскивают проточной и дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение 1 часа.

7.2. Подготовка растворителей и элюентов

7.2.1. Разрешается использовать *n*-гексан, содержащий Б[а]П не более 2 нг на используемый объем (50 см³). Наличие Б[а]П в *n*-гексане контролируется проведением “холостого” опыта по п. 7.2.2.

7.2.2. Контроль чистоты *n*-гексана

n-Гексан в количестве 50 см³ выпаривают и анализируют по данной методике как экстракт Б[а]П при объеме растворителя в микропробирке хроматографа, равном 20 мм³. Если при этом масса Б[а]П в концентрате составит более 2 нг, то проводят очистку *n*-гексана. После очистки повторяют проверку содержания Б[а]П по описанной процедуре.

7.2.3. Очистка *n*-гексана

К 750 см³ *n*-гексана в делительной воронке вместимостью 1 дм³ приливают 75 см³ 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 250 см³. Описанную операцию повторяют 2-3 раза до прекращения окрашивания кислоты. После этого *n*-гексан промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции, контролируя показатель pH индикаторной бумагой, сушат в эксикаторе над обезвоженным хлоридом кальция и перегоняют, отбирая фракцию при температуре кипения 68 °С.

7.2.4. Приготовление элюентов

Раствор А1- смесь метанола и воды в соотношении 60:40 по объему.

Мерным цилиндром переносят 60 см³ метанола в коническую плоскодонную колбу вместимостью до 150 см³, затем мерным цилиндром добавляют 40 см³ дистиллированной воды, смесь перемешивают.

Раствор А2 – смесь ацетонитрила и воды в соотношении 40:60 по объему.

Мерным цилиндром переносят 40 см³ ацетонитрила в коническую плоскодонную колбу вместимостью до 150 см³, затем мерным цилиндром добавляют 60 см³ дистиллированной воды, смесь перемешивают.

Растворы А1 и А2 хранят в закрытых колбах при температуре +5 °С до одного месяца.

7.3. Приготовление аттестованной смеси для градуировки хроматографа

Аттестованная смесь (АС) с концентрацией Б[а]П ≈ 0.02 мг/см³ может быть приготовлена двумя способами: разбавлением раствора ГСО или растворением точной навески Б[а]П в известном объеме *n*-гексана. Точное значение концентрации Б[а]П в АС определяется аттестованным значением концентрации и объемом ГСО или массой навески и объемом *n*-гексана.

7.3.1. АС на основе ГСО концентрации Б[а]П

Раствор ГСО с концентрацией ($C_{ГСО}$) порядка 100 мкг/см³, объемом порядка 2 см³ полностью переносят из ампулы в мерную колбу вместимостью $V_{к1} = 10$ см³ с помощью пипетки типа 2 по ГОСТ 29228 с одновременным измерением объема раствора ГСО ($V_{ГСО}$). Затем объем раствора в колбе доводят до метки, доливая *n*-гексан. Концентрацию АС в колбе определяют по формуле:

$$C'_{АС} = \frac{C_{ГСО} \cdot V_{ГСО}}{V_{к1}} \cong C_{ГСО} \cdot 0,2$$

7.3.2. АС на основе реактива Б[а]П

Навеску Б[а]П с массой (*m*) порядка 10 мг при погрешности взвешивания не более ± 0.05 мг переносят в мерную колбу вместимостью $V_{к2} = 500$ см³ и постепенно ее растворяют, приливая *n*-гексан порциями по 20-30 см³. Затем объем раствора доводят до метки на колбе, добавляя *n*-гексан. Концентрацию АС определяют по формуле:

$$C'_{АС} = \frac{m}{V_{к2}}$$

7.3.3. Приготовленную АС переливают в темную склянку с притертой пробкой, маркируют и хранят в темном месте при температуре порядка +5 °С до шести месяцев.

7.4. Приготовление градуировочных растворов

Градуировку хроматографа проводят по двум растворам Б[а]П в *n*-гексане, имитирующим экстракты проб воды. Растворы готовят разбавлением АС *n*-гексаном в мерных колбах вместимостью 50 см³. Для приготовления раствора М₁ (1000 нг Б[а]П) разбавляют 50 мм³ АС, для раствора М₂ (500 нг Б[а]П) - 25 мм³ АС. Объем АС измеряют с помощью микрошприца.

7.5. Градуировка хроматографа

7.5.1. Растворы М₁ и М₂ выпаривают на ротационном испарителе до объема 100-150 мм³ при температуре +40 °С в яйцевидной колбе вместимостью 10 см³ за несколько приемов, не допуская полного испарения *n*-гексана перед добавлением новой порции.

Сконцентрированные таким образом растворы количественно переносят пипеткой в микропробирки хроматографа и досушивают при комнатной температуре естественным испарением или в токе аргона до полного испарения *n*-гексана. Сухой остаток (концентрат) растворяют, вводя в пробирку с помощью микрошприца 100 мм³ метанола или ацетонитрила. Растворы концентратов М₁ и М₂ хроматографируют в условиях *n*. 7.5.2.

7.5.2. Подготовку хроматографа и работу на нем проводят в соответствии с его Руководством по эксплуатации. Условия хроматографирования представлены в табл. 7.1.

Таблица 7.1.

Условия записи хроматограмм

| | |
|--|--|
| Элюенты: | Вариант 1: Элюент А – раствор А1, Элюент В - метанол Вариант 2: Элюент А – раствор А2, Элюент В - ацетонитрил |
| Изократическое элюирование | Состав элюента: 50% А+50% В |
| Расход элюента | 200 мм ³ /мин |
| Объем раствора, вводимый в хроматограф | 10 мм ³ |
| Объем предпробы (вода) | 10 мм ³ |
| Длины волн детектирования | 284 нм и 296 нм, одновременно |
| Постоянная времени детектора | 0.64 с |
| Температура колонки | 45 ⁰ С |

7.5.3. Растворы концентратов М₁ и М₂ готовят не менее 5 раз и каждый полученный раствор концентрата хроматографируют дважды. На хроматограммах определяют время удерживания (t_R), площади пиков Б[а]П для обеих длин волн (S_{284} и S_{296}) и спектральное отношение ($R = S_{296}/S_{284}$). По всем хроматограммам рассчитывают:

- среднее время удерживания \bar{t}_R и его относительное стандартное отклонение, $\sigma(\bar{t}_R)$, которое не должно быть более 1,5 %;
- средние площади пиков для каждой длины волны \bar{S}_{284} и \bar{S}_{296} ;
- среднее спектральное отношение \bar{R} и его относительное стандартное отклонение $\sigma(\bar{R})$, которое не должно быть более 6 %.

7.5.4. Используя средние площади пиков Б[а]П, полученных на хроматограммах растворов концентратов М₁ и М₂, значения масс Б[а]П) в растворах М₁ и М₂, с помощью компьютера, входящего в комплект хроматографа, находят градуировочную зависимость:

$$M_j = a_1 \cdot \bar{S}_{284} = a_2 \cdot \bar{S}_{296} \text{ или} \\ M_j = A \cdot (\bar{S}_{284} + \bar{S}_{296}) \quad (4)$$

где: a_1 , a_2 и A – градуировочные коэффициенты; $A = \frac{a_1 \cdot a_2}{a_1 + a_2}$.

8. Выполнение измерений

8.1. Отбор проб снега.

Место отбора проб снега выбирают в соответствии с целями контроля. При отборе пробы с помощью снегомера вырезают четыре керна снега на полную глубину снежного покрова, избегая захвата частиц грунта, и сыпают в полиэтиленовый пакет. Одновременно отбирают две пробы, которые хранят до анализа при температуре $-(15 \div 20) ^\circ\text{C}$.

8.2. Растапливание снега и фильтрование талой воды

Растапливанию и фильтрованию подлежит весь объем пробы снега. Для растапливания снег переносят в стаканы вместимостью до 3 дм^3 . Из снега и талой воды выбирают и отбрасывают веточки, листья, хвою, траву и другие растительные остатки. Выбирать их с поверхности фильтра после начала фильтрования нельзя. Растапливание снега производится при комнатной температуре. Для ускорения работы снег в стаканах можно подогреть на водяной бане при температуре не выше $40 ^\circ\text{C}$. Фильтрование следует начинать после появления первых порций талой воды. Не следует хранить талую воду более 0,5-1 часа, так как образующаяся на стенках сосуда несмываемая, жирная, сажистая пленка, захватывает часть определяемого Б[а]П и искажает результат измерения. После окончания фильтрования фильтр высушивают до постоянного веса в течение 24-48 часов при комнатной температуре в эксикаторе над обезвоженным хлоридом кальция.

8.3. Экстракция Б[а]П с фильтра и концентрирование экстракта

Высушенный фильтр помещают в коническую колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 см^3 , приливают 15 см^3 *n*-гексана и проводят экстракцию Б[а]П в ультразвуковой ванне при комнатной температуре в течение 15 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр в колбу объемом 50 см^3 . Процедуру экстракции повторяют трижды, экстракты объединяют.

Приготовленные экстракты могут храниться до хроматографирования при температуре $+5 ^\circ\text{C}$ в течение месяца.

Концентрирование экстракта проводят согласно п. 7.5.1.

8.4. Хроматографирование растворов концентратов

8.4.1. Растворы концентратов хроматографируют в условиях п. 7.5.2. На хроматограммах производят идентификацию пика Б[а]П по параметрам t_R и *R*. Время удерживания (t_R) не должно отличаться от среднего значения, полученного при градуировке, более чем на $\pm 2,5 \%$, спектральное отношение (*R*) - на $\pm 8 \%$. Если для пика, идентифицированного по параметру t_R как пик Б[а]П, величина *R* выходит за пределы указанного интервала, то следует повторить хроматографирование с изменением состава элюента (табл. 7.1).

Изменение возможно в соотношении элюентов А и В в пределах от 40 до 60 % элюента В или возможна замена в составе элюентов органического растворителя (метанол на ацетонитрил и наоборот).

На хроматограмме, полученной с измененными условиями элюирования, проводят повторную идентификацию пика Б[а]П. Если и во второй раз один из параметров t_R или R не соответствует градуировочным значениям, значит настоящая методика не применима к анализу данной пробы.

8.4.2. При положительном результате идентификации пиков проводят вычисление массы Б[а]П в пробе. Для расчетов используют градуировочную характеристику (4).

При массе Б[а]П в экстракте в интервале от 50 до 1000 нг экстракт хроматографируют повторно. Полученные хроматограммы обрабатывают по п. 9.

При массе Б[а]П в экстракте более 1000 нг раствор концентрата в микропробирке хроматографа разбавляют в необходимое число раз и повторно хроматографируют. Результат измерения массы в этом случае умножают на масштабный коэффициент (k'):

$$k' = \frac{v_{pk}}{90}$$

где: v_{pk} - объем разбавленного концентрата, dm^3 ,

При массе Б[а]П в экстракте менее 50 нг концентрат в микропробирке хроматографа высушивают в токе аргона до полного испарения метанола (ацетонитрила), остаток перерастворяют в меньшем объеме (20-50 mm^3), полученный раствор повторно хроматографируют. Результат измерения массы в этом случае умножают на масштабный коэффициент (k'')

$$k'' = \frac{v_p}{90} \approx 0,2 - 0,5;$$

где: v_p - объем растворителя в микропробирке, mm^3 .

Если на хроматограмме не обнаружен пик с временем удерживания, соответствующим пику Б[а]П, и соотношением сигнал/шум более 10, то в пробе отсутствует Б[а]П с массой более 10 нг.

8.4.3. Хроматографирование экстракта второй параллельной пробы проводят аналогично по п.п. 8.3-8.4. с учетом найденного разбавления или концентрирования.

9. Обработка результатов измерений

9.1. По полученным хроматограммам с помощью компьютера, входящего в комплект хроматографа, вычисляют поверхностную плотность Б[а]П в двух параллельных

пробах Q_n' и Q_n'' . Для расчетов используют градуировочную характеристику (4) и основное уравнение измерения поверхностной плотности (3).

9.2. По результатам измерения поверхностной плотности в двух пробах Q_n' и Q_n'' проверяют их сходимость по п.11.2.2. и вычисляют среднее значение:

$$\bar{Q}_n = \frac{Q_n' + Q_n''}{2}$$

10. Оформление результатов измерений

10.1. При выполнении измерений ведется протокол, в котором указывают:

- типы и номера использованных средств измерений,
- фамилии исполнителей,
- время и место отбора проб,
- результаты хроматографирования и обработки измерений,
- результаты измерения и вычисления всех промежуточных величин,
- окончательный результат определения искомой поверхностной плотности Б[а]П в снеге.

Протокол может быть разбит на разделы, соответствующие этапам выполнения измерений. Допускается оформление отдельных протоколов по этапам измерения с сохранением единой нумерации проб, экстрактов, концентратов, результатов.

10.2. Окончательный результат измерения представляется и передается заказчику в виде:

$$Q = \bar{Q} \pm 0,1 \cdot \bar{Q} \quad (P=0,95)$$

Протокол измерений, выдаваемый заказчику, оформляют по правилам, принятым в лаборатории.

11. Контроль точности результатов измерений

11.1. Все средства измерений, используемые в методике, должны быть поверены или калиброваны в установленном порядке, в зависимости от цели измерений и сферы использования результатов.

11.2. *Оперативный контроль сходимости результатов*

11.2.1. Расхождение результатов определения площадей пиков S по двум хроматограммам каждой пробы не должно быть более допускаемого значения d_s :

$$d_s = \left| \frac{S' - S''}{\bar{S}} \right| \leq 2,0\%$$

11.2.2. Расхождение результатов определения поверхностной плотности Б(а)П по двум параллельным пробам (п.9.2.) не должно быть более допусаемого значения d_q :

$$d_q = \left| \frac{Q' - Q''}{Q} \right| \leq 12\% .$$

11.3. Оперативный контроль точности измерений

Оперативный контроль точности проводят по двум параллельным измерениям массы Б(а)П в градуировочном растворе, согласно п.п. 7.5.1, 7.5.2, 7.5.4 настоящей методики. Относительное отклонение среднего результата измерений не должно превышать значения d_m :

$$d_m = \left| \frac{M - M'}{M} \right| = 7,4\%$$

где: M – аттестованная масса Б(а)П в градуировочном растворе;

M' - средний результат массы Б(а)П в градуировочном растворе по двум параллельным измерениям.

11.4. Периодический контроль точности измерений

Периодический контроль точности проводят путем измерения массы Б(а)П в двух свежеприготовленных градуировочных растворах АС, согласно п.п. 7.3, 7.4, 7.5. настоящей методики. Относительное отклонение среднего результата измерений не должно превышать значения d_{mn} :

$$d_{mn} = \left| \frac{M - M'}{M} \right| \leq 11\% .$$

Контроль проводят не реже одного раза в три месяца, а также при каждом сбое работы хроматографа.