

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПРОБАХ ПОЧВЫ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Дата введения 1999-04-01

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 РАЗРАБОТАН Научно-производственным объединением "Тайфун" (НПО "Тайфун")

2 РАЗРАБОТЧИКИ Р.А.Груздкова, Т.Б.Мамченко, В.А.Сурнин, А.Ф.Ковалев, В.А.Красковская, Н.Н.Лазарева

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Росгидрометом от 05.11.96 г.

4 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ выдано НПО "Тайфун" N 2-95 от 03.11.95 г.

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП за N РД 52.18.575-96 от 06.02.97 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящие методические указания устанавливают порядок выполнения измерений валового содержания нефтепродуктов (НП) в пробах почвы основного типа: дерново-подзолистой, черноземе, красноземе и сероземе (далее почвы) - методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии).

Методические указания предназначены для использования в лабораториях Росгидромета, осуществляющих измерения в области мониторинга загрязнения окружающей среды.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящих методических указаниях использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования

безопасности

ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельментологического анализа

ГОСТ 1770-74. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 9147-80. Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 10354-82. Пленка полиэтиленовая. Технические условия

ГОСТ 22261-94. Средства измерений электрических и магнитных величин. Общие технические условия

ГОСТ 24104-88. Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 25336-82. Посуда и оборудование лабораторные, стеклянные. Типы. Основные параметры и размеры

ГОСТ 29227-91. Посуда лабораторная, стеклянная. Пипетки градуированные. Часть I. Общие требования

ГОСТ 27593-88. Почвы. Термины и определения

3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящих методических указаниях применяют следующие термины и сокращения.

Валовое содержание НП (массовая доля) - отношение суммарной массы НП к общей массе почвы (млн^{-1}).

НП - нефтепродукты.

ИК-спектрометрия - инфракрасная спектрометрия.

МВИ - методика выполнения измерений.

ПДК - предельно допустимая концентрация.

ТО - техническое описание.

АС - аттестованная смесь.

ОА - образец для аттестации.

4 НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика выполнения измерений (МВИ) позволяет определить валовое содержание НП в пробах почвы в диапазоне от 25 до 950 млн^{-1} .

Предельно допустимые концентрации (ПДК) для валового содержания НП в почве не разработаны. При анализе загрязнений почв используются фоновые содержания нефтяных углеводородов для исследуемой местности, разработанные сетевыми подразделениями Росгидромета. Для нефтедобывающих районов фоновое значение содержания НП составляет 100 млн^{-1} , а для районов, не ведущих добычу нефти, - 40 млн^{-1} .

Методика обеспечивает выполнение измерений содержания НП в почвах с погрешностью, не превышающей 30% при доверительной вероятности $P=0,95$.

Значения погрешности МВИ, установленные при $P=0,95$, приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Значения (%) составляющих погрешности МВИ

Наименование измеряемой величины	Диапазон измерений, млн^{-1}	Составляющая погрешности			Погрешность методики при $P=0,95$ $\Delta_{\text{м}}$
		случайная		неисключенная систематическая (показатель правильности) $\Delta_{\text{с}}$	
		Показатель сходимости $\delta_{\text{сх}} (\Delta)$	Показатель воспроизводимости $\delta (\Delta)$		
Массовая доля НП	От 25,0 до 90,0	5,0	7,0	15,0	21,0
	От 90,0 до 950,0	3,0	4,0	5,0	7,0

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

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

- ИК - спектрометр с разрешением не ниже 20 см^{-1} , с универсальным держателем и набором стандартных кювет; спектральный диапазон $3500\text{-}2500 \text{ см}^{-1}$;

- весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г - по ГОСТ 24104;

- пробирки исполнения 2, вместимостью 10, 20 см^3 - по ГОСТ 1770;

- цилиндры мерные исполнения 1, вместимостью 50 см^3 - по ГОСТ 1770;

- колбы мерные исполнения 4, вместимостью 200 см^3 , 2-го класса точности - по ГОСТ 1770;

- колбы мерные исполнения 4, вместимостью 50 см^3 , 2-го класса точности - по ГОСТ 1770;

- пипетки градуированные, вместимостью 1 и 5 см³ - по ГОСТ 29227;
- фарфоровая ступка с пестиком - по ГОСТ 9147;
- бумажный фильтр "белая лента";
- лабораторный вибратор;
- четыреххлористый углерод ос.ч., перегнанный при температуре 76 °С;
- гексадекан х.ч. для хроматографии;
- изооктан х.ч. для хроматографии;
- бензол х.ч. для хроматографии.

6 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Определение массовой доли НП в пробах почвы осуществляют методом ИК-спектromетрии. Метод основан на экстракции НП из почвы растворителем при комнатной температуре. Концентрация углеводов в пробе почвы определяется по оптической плотности, измеренной на ИК-спектрометре.

Из традиционных растворителей для инфракрасной области наиболее подходящим является четыреххлористый углерод, поскольку он наиболее прозрачен в этой области.

Согласно [1], НП представляют собой сумму неполярных и малополярных углеводов: алифатических (разветвленных и неразветвленных цепей) и циклических ненасыщенных. В связи с этим, как показано в [2], в качестве стандартного образца НП можно использовать стандартную смесь, состоящую из представителей алифатических и циклических ненасыщенных углеводов. Состав и способ приготовления стандартной смеси представлены в приложении А.

7 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

7.1 При выполнении измерений массовой доли НП в пробах почвы следует соблюдать правила безопасности труда в соответствии с [3].

7.2 Помещение, в котором проводятся анализы, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, заземлением; не должно быть сквозняков, паров кислот, щелочей, масел, бензина, керосина и других веществ, влияющих на стабильность работы спектрометра.

8 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Все работы по обслуживанию ИК-спектрометра, экстракции НП может выполнять инженер или техник, имеющий опыт работы в данной области, а перегонку растворителя и приготовление проб для анализа может выполнять техник или лаборант, имеющий навыки работы химика-аналитика.

9 УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений должны соблюдаться условия в соответствии с ГОСТ 22261:

Температура окружающего воздуха, °С	от 10 до 35
Относительная влажность окружающего воздуха (без конденсации влаги), %	не более 80
Напряжение питания сети переменного тока, В	220±10

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка проб к анализу

10.1.1 При проведении наблюдений за загрязнением почв НП отбор проб почвы проводят в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02.

10.1.2 Отобранные пробы почвы массой 50 г, подлежащие анализу, растирают в фарфоровой ступке.

10.1.3 Пробу квартуюют и отбирают для анализа параллельные навески массой 10 г в соответствии с [4].

10.2 Подготовка ИК-спектрометра к работе

10.2.1 ИК-спектрометр устанавливают на столе.

10.2.2 Обогревательные приборы должны размещаться не ближе 1,5 м от ИК-спектрометра.

10.2.3 Размещение используемого ИК-спектрометра, процедуры его включения и стабилизации проводят в соответствии с техническим описанием (ТО) используемого прибора.

10.3 Требования к посуде, используемой при проведении анализа

На точность определения НП в пробах почвы в большой степени влияет чистота посуды.

Вся используемая при анализе посуда (воронки, колбы, мерные стаканы) должна быть тщательно вымыта и освобождена от следов жира путем встряхивания с небольшим количеством четыреххлористого углерода.

10.4 Экстракция НП

10.4.1 В фарфоровую ступку помещают навеску исследуемой пробы почвы массой 10 г, тщательно перемешивают и переносят в колбу вместимостью 100 см³ с притертой пробкой.

10.4.2 Пробу почвы в колбе заливают 25 см³ четыреххлористого углерода и встряхивают на лабораторном вибраторе с частотой вращения 700 мин⁻¹ в течение 6 ч. (На вибратор одновременно можно поместить до 10 колб с пробами почвы.)

10.4.3 После встряхивания в экстракт добавляют 1 г окиси алюминия и фильтруют через фильтр "белая лента".

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Подготовка к измерениям

11.1.1 Измерения оптической плотности аттестованных смесей (АС) и экстрактов начинают после завершения операций по 10.4.

11.1.2 Включают ИК-спектрометр (в соответствии с ТО прибора) на прогревание и осушку для установления стабильного режима работы.

11.1.3 Приготавливают АС необходимых концентраций в соответствии с приложением А (перечень и концентрации используемых АС приведены в таблице А. 2).

11.2 Измерение оптической плотности АС

11.2.1 Заполняют две кюветы толщиной 1 мм с окнами из материала, пропускающего излучение в области 3500-2500 см⁻¹, чистым растворителем (четырёххлористым углеродом). Кюветы устанавливают в универсальный держатель в кюветном отделении на пути потока излучения в канале сравнения и канале измерения. Записывают "нулевую" линию на бланке самописца прибора.

11.2.2 Вынимают кювету из канала измерения и заполняют ее АС с минимальной концентрацией - АС-6.

11.2.3 В канале измерения устанавливают кювету с АС-6 в универсальный держатель на пути потока излучения.

11.2.4 Записывают (в соответствии с ТО прибора) на бланке самописца спектр оптической плотности в области 3500-2500см⁻¹.

11.2.5 Вынимают кювету из канала измерения кюветного отделения. Кювету промывают четырёххлористым углеродом и заполняют АС-5. Проводят операции по 11.2.3 и 11.2.4.

11.2.6 Операции 11.2.3-11.2.5 выполняют последовательно для АС-4 - АС-1.

11.3 Измерение оптической плотности экстракта НП

11.3.1 Вынимают кювету, заполненную АС-1, из кюветного отделения прибора, тщательно промывают четырёххлористым углеродом; заполняют экстрактом пробы 1, приготовленной по 10.4.

11.3.2 Проводят операции по 11.2.4 и 11.2.5.

11.3.3 Операции по 11.3.1-11.3.2 проводят последовательно для всех экстрактов, приготовленных по 10.4.

12 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Определение оптической плотности

12.1.1 Обрабатывают бланки самописца с записью спектров оптической плотности, полученные по 11.2 и 11.3.

12.1.2 На спектре в полосе поглощения НП снимают значение оптической плотности (по оси ординат) для каждой АС и экстракта пробы, соответствующее значению волнового числа 2924 см^{-1} (по оси абсцисс). Результаты заносят в рабочий журнал (приложение Б).

12.2 Определение коэффициента пропорциональности R и концентрации НП в пробах почвы

12.2.1 Определяют коэффициент пропорциональности R (мг/дм^3) для каждой из шести АС- N (полученных по 12.1) по формуле

$$R_N = \frac{C_{AC-N}}{N} *, \quad (1)$$

где C_{AC-N} - концентрация АС- N , мг/дм^3 ;

κ_N^* - оптическая плотность АС- N , $N = 1, 2, \dots, 6$.

* Формула и экспликация к ней соответствуют оригиналу. - Примечание "КОДЕКС".

Результаты расчета R заносят в рабочий журнал (приложение Б).

12.2.2 Определяют среднее арифметическое значение коэффициента R по формуле

$$\bar{R} = \frac{\sum_{N=1}^6 R_N}{6}. \quad (2)$$

Результаты расчета заносят в рабочий журнал (приложение Б).

12.2.3 Используя результаты определений по 12.1, вычисляют содержание НП в пробе почвы C_x (млн^{-1}) по формуле

$$C_x = \frac{\kappa_x \bar{R} V}{m}, \quad (3)$$

где κ_x - оптическая плотность экстракта;

V - объем исходного экстракта почвы по 10.4.2, дм^3 ;

m - масса пробы, кг.

Результаты расчетов заносят в рабочий журнал (приложение Б).

13 КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МВИ

13.1 Оперативный контроль погрешности МВИ проводят по установленным нормативам оперативного контроля на основе характеристик погрешности МВИ в соответствии с [5]. Значения нормативов контроля погрешности приведены в таблице 2.

13.2 Оперативный контроль сходимости

13.2.1 Оперативный контроль сходимости результатов измерений содержания НП проводят при получении каждого результата измерения, предусматривающего проведение параллельных определений.

Таблица 2 - Значения (%) нормативов оперативного контроля погрешности МВИ при $P=0,95$

Наименование измеряемой величины	Диапазон измерений, млн ⁻¹	Норматив оперативного контроля		
		сходимости d	воспроизводимости D	погрешности методики K
Массовая доля НП	От 25,0 до 90,0	14	19,0	21,0
	От 90,0 до 950,0	8	11,0	7,0

13.2.2 Оперативный контроль сходимости проводят методом сравнения расхождения результатов параллельных определений при измерении содержания НП в пробе с нормативом оперативного контроля сходимости, значения которого приведены в таблице 2.

Результаты измерений заносят в рабочий журнал (приложение Б).

13.2.3 Сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, если

$$d_K = \frac{2(x_{\max} - x_{\min})}{x_{\max} + x_{\min}} \cdot 100\% \leq d, \quad (4)$$

где x_{\max} и x_{\min} - соответственно максимальный и минимальный результаты из n параллельных определений.

13.2.4 Если соотношение $d_K \leq d$ не выполняется, то выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

13.3 Оперативный контроль воспроизводимости

13.3.1 Оперативный контроль воспроизводимости проводят с использованием

рабочих проб НП.

13.3.2 Оперативный контроль воспроизводимости проводят методом сравнения расхождения двух результатов измерений (первичного x_1 и вторичного x_2) одной и той же пробы, полученных в различных условиях, характеризующих применение МВИ в лаборатории, с нормативом оперативного контроля воспроизводимости D , значения которого приведены в таблице 2.

Результаты измерений приводят в рабочем журнале (приложение Б).

13.3.3 Воспроизводимость контрольных измерений признают удовлетворительной, если

$$D_k = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq D, \quad (5)$$

где x_1 и x_2 - результаты анализа пробы.

13.3.4 Если соотношение $D_k \leq D$ не выполняется, то выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

13.4 Оперативный контроль погрешности МВИ (контроль точности)

13.4.1 Оперативный контроль точности МВИ проводят с применением АС, приготовленных по приложению А.

13.4.2 Оперативный контроль точности МВИ проводят методом сравнения результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики АС для контроля $\bar{x}_{АС}$ и его аттестованного значения $C_{АС}$, с нормативом оперативного контроля точности. Значения K приведены в таблице 2.

13.4.3 Точность контрольного измерения $\bar{x}_{АС}$ признают удовлетворительной, если

$$K_k = |\bar{x}_{АС} - C_{АС}| \leq K. \quad (6)$$

13.4.4 Если соотношение $K_k \leq K$ не выполняется, то выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

Методика приготовления АС, применяемых для количественного анализа НП в пробах почвы методом ИК-спектрометрии

А. 1 Общие положения

А.1.1 Методические указания устанавливают требования при приготовлении АС, применяемых в качестве образцов для аттестации (ОА) при оценивании характеристик погрешности измерений, выполняемых по методике количественного анализа НП в пробах почвы методом ИК-спектрометрии, и предназначены для использования в лабораториях Росгидромета.

Методические указания разработаны в соответствии с [3] и [4].

А.1.2 АС представляют собой растворы в четыреххлористом углероде (CCl_4) НП, представляющих собой сумму неполярных и малополярных углеводородов классов:

- алифатические углеводороды с неразветвленной и разветвленной цепями;
- циклические ненасыщенные.

Для создания АС выбраны компоненты - представители каждого из этих классов:

- гексадекан;
- изооктан;
- бензол.

Состав компонентов, входящих в исходную смесь НП, представлен в таблице А.1.

Таблица А.1 - **Характеристики компонентов для приготовления исходной смеси**

Характеристика	Компонент АС НП		
	Гексадекан	Изооктан	Бензол
Содержание основного вещества С, %	99,8±0,2	99,8±0,2	99,8±0,2
Плотность ρ при 20 °С, г/см ³	0,77±0,01	0,69±0,01	0,88±0,01
Масса, г	1,8 7±0,0001	1,87±0,0001	1,25±0,0001

А.1.3 Процедура приготовления позволяет получить АС, в которых истинные концентрации исходной смеси НП с доверительной вероятностью $F=0,95$ отличаются от приписанных не более чем на предельные значения возможных погрешностей, указанные в таблице А. 2.

Таблица А.2 - Перечень образцов АС и их метрологические характеристики

Образец	Концентрация НП $C_{АС}$, мг/дм ³	Предельные значения возможных погрешностей Δ (мг/дм ³), не более
АС-1	767,0	17,6
АС-2	384,0	9,2
АС-3	192,0	5,0
АС-4	96,0	2,6
АС-5	48,0	1,3
АС-6	24,0	0,67

А.2 Для выполнения измерений используются следующие средства измерения, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

- колбы мерные исполнения 1 и 2, вместимостью 100 см³ (1 шт.) и 10 см³ (6 шт.), 2 класса точности - по ГОСТ 1770;

- микропипетка исполнения 2, вместимостью 0,1 см³ - 1 шт., 2 класса точности - по ГОСТ 29227;

- мерный цилиндр по ГОСТ 1770 вместимостью 10 см³, исполнения 1 - 1 шт.;

- четыреххлористый углерод (CCl_4) квалификации ос.ч.;

- изооктан квалификации ос.ч. для хроматографии;

- гексадекан квалификации ос.ч. для хроматографии;

- бензол квалификации ос.ч. для хроматографии.

А.3 Процедура приготовления

А.3.1 Приготовление исходной смеси НП на основе компонентов-реактивов: гексадекана, изооктана и бензола

В химическом стакане взвешивают на аналитических весах 1,87 г гексадекана $C_{16}H_{34}$, затем поочередно взвешивают 1,87 г изооктана C_8H_{18} и 1,25 г бензола C_6H_6 . Содержимое стакана после каждого взвешивания переносят количественно в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 10 см³.

Перемешивают и оставляют на 2 ч при температуре нормальных условий $t=20\pm 10$ °С. Затем переносят смесь в холодильник, хранят при $t=4$ °С. Срок годности не ограничен.

Состав компонентов для приготовления исходной смеси представлен в таблице А.1.

А.3.2 Приготовление раствора АС НП произвольной концентрации на основе исходной смеси

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 50 см^3 четыреххлористого углерода, затем микропипеткой вносят необходимый объем исходной смеси НП $V_{\text{исх. см}}$, приготовленной по А.3.1. Объем раствора доводят до метки на колбе четыреххлористым углеродом. Концентрацию раствора НП $C_{\text{АС-Н}}$ в г/см^3 рассчитывают по формуле

$$C_{\text{АС-Н}} = \frac{V_{\text{исх. см}} \rho_{\text{исх. см}} \cdot 0,998}{V_{\text{АС-Н}}}, \quad (\text{А.1})$$

где $V_{\text{исх. см}}$ - объем исходной смеси, отобранной микропипеткой, см^3 ;

$\rho_{\text{исх. см}}$ - плотность, г/см^3 ;

$V_{\text{АС-Н}} = 100 \text{ см}^3$ - объем раствора концентраций $C_{\text{АС-Н}}$;

0,998 - безразмерный коэффициент, учитывающий погрешность изготовления вещества.

$$\rho_{\text{исх. см}} = \frac{m_{\text{Г}} + m_{\text{ИЗ}} + m_{\text{Б}}}{V_{\text{исх. см}}}; \quad (\text{А.2})$$

$$V_{\text{исх. см}} = \frac{m_{\text{Г}}}{\rho_{\text{Г}}} + \frac{m_{\text{ИЗ}}}{\rho_{\text{ИЗ}}} + \frac{m_{\text{Б}}}{\rho_{\text{Б}}}, \quad (\text{А.3})$$

где $m_{\text{Г}}$, $m_{\text{ИЗ}}$, $m_{\text{Б}}$ - масса соответственно гексадекана, изооктана, бензола (данные из таблицы А.1), г;

$\rho_{\text{Г}}$, $\rho_{\text{ИЗ}}$, $\rho_{\text{Б}}$ - плотность соответственно гексадекана, изооктана, бензола, г/см^3 .

А.3.3 Приготовление АС-1 НП на основе исходной смеси, например с концентрацией $767,0 \text{ мг/дм}^3$

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 50 см^3 четыреххлористого углерода, затем микропипеткой вносят $0,1 \text{ см}^3$ исходной смеси НП, приготовленной по А.3.1. Объем раствора доводят до метки на колбе четыреххлористым углеродом.

Концентрацию полученного раствора рассчитывают по формуле

$$C_{\text{АС-1}} = \frac{V_{\text{исх. см}} \rho_{\text{исх. см}}}{V_{\text{АС-1}}}. \quad (\text{А.4})$$

Необходимые значения величин для приготовления АС-1 приведены в таблице А.3.

Таблица А.3 - Исходные данные для расчета концентрации C_{AC-1}

$V_{исх.см}$ см ³	$\Delta V_{исх.см}$ см ³	$\rho_{исх.см}$ мг/см ³	V_{AC-1} см ³	ΔV_{AC-1} см ³	V_{AC-1} мг/дм ³
0,1	0,005	767,0	100	0,2	767,0

А.3.4 Приготовление на основе раствора АС-1 растворов аттестованных смесей АС-2, АС-3, АС-4, ..., АС- N

А.3.4.1 Приготовление растворов АС- N проводят по единой схеме. В мерную колбу вместимостью 10 см³ вносят необходимый объем $V_{AC-(N-1)}$ (см³) раствора, отобранного с помощью мерного цилиндра вместимостью 10 см³. Затем объем раствора в колбе доводят до метки четыреххлористым углеродом. Концентрацию полученного раствора C_{AC-1} аттестованной смеси АС- N определяют по формуле

$$C_{AC-N} = \frac{C_{AC-(N-1)}V_{AC-(N-1)}}{10}, \quad (A. 5)$$

где $C_{AC-(N-1)}$ - концентрация АС предшествующего раствора АС- N , мг/дм³;
 $V_{AC-(N-1)}$ - объем раствора АС-(N -1), см³.

А.3.4.2 Пример приготовления на основе раствора АС-1 растворов АС-2 - АС-6

Процедура приготовления перечисленных растворов проводится по единой схеме.

В мерную колбу вместимостью 10 см³ вносят поочередно 5 см³ каждого из следующих растворов, отобранных с помощью мерного цилиндра вместимостью 10 см³:

- раствора АС-1 при приготовлении раствора АС-2;
- раствора АС-2 при приготовлении раствора АС-3;
- раствора АС-3 при приготовлении раствора АС-4;
- раствора АС-4 при приготовлении раствора АС-5;
- раствора АС-5 при приготовлении раствора АС-6.

Затем объем раствора в колбе доводят до метки четыреххлористым углеродом.

Полученным АС НП приписывают концентрации, указанные в таблице А.4.

Таблица А.4 - Значения величин для расчета концентрации АС НП и результаты расчета

Образец АС- <i>N</i>	$C_{АС}$ мг/дм ³	$\Delta C_{АС}$ мг/дм ³	V_k см ³	ΔV_k см ³	$V_{\text{мерн.л}}$ см ³	$\Delta V_{\text{мерн.л}}$ см ³	Полученные значения	
							$C_{АС}$ мг/дм ³	$\Delta C_{АС}$ мг/дм ³
АС-2	767,0	17,6	10,0	0,05	10,0	0,019	384,0	9,2
АС-3	384,0	9,2	10,0	0,05	10,0	0,0091	192,0	5,0
АС-4	192,0	5,0	10,0	0,05	10,0	0,0047	96,0	2,6
АС-5	96,0	2,6	10,0	0,05	10,0	0,0024	46,0	1,3
АС-6	48,0	1,3	10,0	0,05	10,0	0,0013	24,0	0,67

А.3.5 АС НП, приготовленные по А.3.1, хранят в холодильнике при $t=4...10$ °С в течение месяца, а смеси по А.3.4 готовят перед измерениями на ИК-спектрометре.

А.4 Алгоритм расчета характеристик погрешности установления концентраций АС НП

А.4.1 Оценивание характеристик погрешности приготовления исходной смеси НП

А.4.1.1 Оценку погрешности объема исходной смеси, приготовленной по А.3.1 (формула А.2), проводят по формуле

$$S_{V_{\text{исх.см}}} = \Delta V_{\text{исх.см}} = \sqrt{E_{m_T}^2 + E_{\rho_T}^2 + E_{m_{\text{из}}}^2 + E_{\rho_{\text{из}}}^2 + E_{m_6}^2 + E_{\rho_6}^2}, \quad (\text{А.6})$$

где $E_{m_T} = \frac{\delta V_T}{\delta m_T} S_{m_T}$ - частная погрешность массы гексадекана;

$E_{\rho_T} = \frac{\delta V_T}{\delta \rho_T} S_{\rho_T}$ - частная погрешность плотности гексадекана;

$E_{m_{\text{из}}} = \frac{\delta V_{\text{из}}}{\delta m_{\text{из}}} S_{m_{\text{из}}}$ - частная погрешность массы изооктана;

$E_{\rho_{\text{из}}} = \frac{\delta V_{\text{из}}}{\delta \rho_{\text{из}}} S_{\rho_{\text{из}}}$ - частная погрешность плотности изооктана;

$$E_{m_6} = \frac{\delta V_6}{\delta m_6} S_{m_6} - \text{частная погрешность массы бензола};$$

$$E_{\rho_6} = \frac{\delta V_6}{\delta \rho_6} S_{\rho_6} - \text{частная погрешность плотности бензола}.$$

Числовые значения величин, входящих в расчетную формулу, приведены в таблице А.5.

Таблица А.5 - Значения величин для расчета $\Delta V_{\text{исх.см}}$

$\Delta V_{\text{исх.с}}$ см ³	Гексадекан						Изооктан				Бензол				
	V_{Γ} см ³	m_{Γ} г	$S_{m_{\Gamma}}$ г	ρ_{Γ} г/с м ³	$S_{\rho_{\Gamma}}$ г/с м ³	$V_{\text{из}}$ см ³	$m_{\text{из}}$ г	$S_{m_{\text{из}}}$ г	$\rho_{\text{из}}$ г/с м ³	$S_{\rho_{\text{из}}}$ г/с м ³	V_6 см ³	m_6 г	S_{m_6} г	ρ_6 г/с м ³	S_{ρ_6} г/с м ³
0,05	2, 43	1,8 7	0,00 01	0,7 7	0,0 1	2,7 0	1,8 7	0,00 01	0,6 9	0,0 1	1,4 2	1,2 5	0,00 01	0,8 8	0,0 1

А.4.1.2 Оценку погрешности массы исходной смеси Δm , приготовленной по А.3.1 (формула А.3), проводят по формуле

$$S_{m_{\text{исх.см}}} = \Delta m_{\text{исх.см}} = \sqrt{m_{\Gamma}^2 S_{\Gamma}^2 + m_{\text{из}}^2 S_{\text{из}}^2 + m_6^2 S_6^2}, \quad (\text{А. 7})$$

где S_{Γ} , $S_{\text{из}}$, S_6 - погрешности масс компонентов исходной смеси соответственно гексадекана, изооктана и бензола. Числовые значения величин, входящих в формулу (А.7), приведены в табл.А.5.

А.4.1.3 Оценку погрешности плотности исходной смеси проводят по формуле

$$S_{\rho_{\text{исх.см}}} = \Delta \rho_{\text{исх.см}} = \sqrt{E_{m_{\text{исх.см}}}^2 + E_{V_{\text{исх.см}}}^2}, \quad (\text{А.8})$$

где $E_{m_{\text{исх.см}}} = \frac{\delta \rho_{\text{исх.см}}}{\delta m_{\text{исх.см}}} S_{m_{\text{исх.см}}}$ - частная погрешность массы исходной смеси;

$E_{V_{\text{исх.см}}} = \frac{\delta \rho_{\text{исх.см}}}{\delta V_{\text{исх.см}}} S_{V_{\text{исх.см}}}$ - частная погрешность объема исходной смеси.

Числовые значения величин, входящих в расчетную формулу (А.8), приведены в

таблицах А.5 и А.6.

Таблица А.6 - Значения величин для расчета $\Delta\rho_{\text{исх.см}}$

$\Delta\rho_{\text{исх.см}}$ г/см ³	$\rho_{\text{исх.см}}$ г/см ³	$m_{\text{исх.см}}$ г	$\Delta m_{\text{исх.см}}$ г	$V_{\text{исх.см}}$ см ³
0,009	0,763	5	0,0003	6,55

А.4.2 Оценку погрешности приготовления раствора АС-1 концентрацией 767 мг/дм³, приготовленного по А.3.3 на основании исходной смеси (формула А.4), проводят по формуле

$$S_{C_{\text{АС-1}}} = \Delta C_{\text{АС-1}} = \sqrt{E_{V_{\text{исх.см}}}^2 + E_{\rho_{\text{исх.см}}}^2 + E_{V_{\text{АС-1}}}^2}, \quad (\text{А.9})$$

где $E_{V_{\text{исх.см}}} = \frac{\delta C_{\text{АС-1}}}{\delta V_{\text{исх.см}}} S_{V_{\text{исх.см}}}$ - частная погрешность объема исходной смеси;

$E_{\rho_{\text{исх.см}}} = \frac{\delta C_{\text{АС-1}}}{\delta \rho_{\text{исх.см}}} S_{\rho_{\text{исх.см}}}$ - частная погрешность плотности исходной смеси;

$E_{V_{\text{АС-1}}} = \frac{\delta C_{\text{АС-1}}}{\delta V_{\text{АС-1}}} S_{V_{\text{АС-1}}}$ - частная погрешность объема АС-1.

Числовые значения величин для оценки погрешности $\Delta C_{\text{АС-1}}$, входящих в расчетную формулу (А.9), приведены в таблице А.7.

Таблица А.7 - Значения величин для расчета $\Delta C_{\text{АС-1}}$

$C_{\text{АС-1}}$ мг/дм ³	$V_{\text{АС-1}}$ см ³	$S_{V_{\text{АС-1}}}$ см ³	$\rho_{\text{исх.см}}$ г/см ³	$S_{\rho_{\text{исх.см}}}$ г/см ³	$V_{\text{исх.см}}$ см ³	$S_{V_{\text{исх.см}}}$ см ³
767	100	0,2	0,767	0,009	6,55	0,05

А.4.3 Оценивание погрешности приготовления АС-2 - АС-6

Расчет предельно возможного значения погрешности $\Delta_{\text{АС}}$ установления концентраций АС НП в пробах почвы проводится по формуле

$$\Delta_{AC} = C_{AC} \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{к.л}}{V_{к.л}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{пред.р}}{C_{пред.р}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{к}}{V_{к}}\right)^2}, \quad (A.10)$$

где C_{AC} - концентрация, приписываемая АС НП, мг/дм³ ;

$V_{к.л}$ - объем раствора, отбираемого с помощью мерной колбы, см³ ;

$S_{C_{AC-1}} = \Delta V_{к.л}$ - отклонение объема раствора, отбираемого с помощью мерной колбы, от номинала, см³ ;

$\Delta_{пред.р}$ - погрешность установления концентрации предыдущего раствора, из которого получают последующий с концентрацией, равной половине концентрации предыдущего раствора, мг/дм³ ;

$C_{пред.р}$ - концентрация предыдущего раствора, из которого получают последующий раствор, мг/дм³ ;

$V_{к}$ - вместимость колбы, в которой готовится разбавленный раствор, см³ ;

$\Delta V_{к}$ - отклонение вместимости колбы от номинала, см³ .

Числовые значения величин в формуле (A.10), необходимых для расчета погрешности Δ_{AC} , указаны в таблице А.8.

Таблица А.8 - Значения величин, используемых при оценивании погрешности приготовления АС-2 - АС-6

Образец АС- N	C_{AC} мг/дм ³	$\Delta_{к}$ см ³	$V_{к.л}$ см ³	$\Delta_{пред.р}$ мг/дм ³	$C_{пред.р}$ мг/дм ³	$\Delta V_{к}$ см ³	$V_{к}$ см ³	Δ_{AC} мг/дм ³
АС-2	384,0	0,05	10,0	17,6	767,0	0,05	10,0	9,2
АС-3	192,0	0,05	10,0	9,2	384,0	0,05	10,0	5,0
АС-4	96,0	0,05	10,0	5,0	192,0	0,05	10,0	2,6
АС-5	48,0	0,05	10,0	2,6	96,0	0,05	10,0	1,3
АС-6	24,0	0,05	10,0	1,3	48,0	0,05	10,0	0,67

Количественные значения погрешности приготовления АС-1 - АС-6 приведены в таблице А.2.

А.5 Требования безопасности

А.5.1 По степени воздействия на организм, согласно ГОСТ 12.1.007, бензол относится ко второму классу опасности, а гексадекан и изооктан - к четвертому классу опасности.

А.5.2 ПДК для содержания нефтепродуктов в почве не разработаны. При анализе загрязнения почв используют фоновые содержания нефтяных углеводородов для исследуемой местности, разработанные сетевыми подразделениями Росгидромета.

А.5.3 Безопасность труда при проведении работ должна соответствовать [3].

А.6 Требования к маркировке и хранению

А.6.1 Смеси АС-1 - АС-6 готовятся непосредственно перед определением.

А.6.2 Сроки и условия хранения АС приведены в А.3.5.

А.6.3 Маркировка колб с АС обязательна, при этом указывается номер и концентрация АС НП согласно таблице А.2, дата приготовления.

А.7 Требования к квалификации исполнителя

Приготовление АС для количественного химического анализа может проводить инженер или лаборант со средним специальным образованием, имеющий навыки работы в химической лаборатории.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (рекомендуемое)

Таблица Б.1 - **Форма рабочего журнала при проведении исследований по методике. Результаты параллельных определений содержания НП в рабочих пробах почвы**

Дата проведения измерений (число, месяц, год)	Номер рабочей пробы ($m = 1 \dots M$) анализируемого образца	Оптическая плотность K_N	C_{AC} мг/д м ³	R_N мг/д м ³	C_{xN} млн -1	Оперативный контроль погрешности измерений, млн ⁻¹		
						Сходимость d_K	Воспроизводимость D_K	Погрешность методики K_K
	АС-6							
	АС-5							
	АС-4							
	АС-3							
	АС-2							
	АС-1							
				\bar{R}				

	1 АС-1 НП						x_{AC-1}
	2 АС-6 НП						x_{AC-6}
	3 Проба 1						
	4 Проба 2						
	5 Проба 3						
	6 Проба 4						
	7 Проба 5						
	8 Проба 6						
	9 Проба 7						
	10 Проба 8						
	11 Проба 9					x_1	x_1

Подпись оператора	12 Проба 9 (повторно)				x_2	x_2	
				$x_{\max} - x_{\min} \leq c$	$ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \leq D$	$ x_{AC} - C_{AC} \leq K$
	1 AC-1 НП						x_{AC-1}
	2 AC-6 НП						x_{AC-6}
						
	11 Проба <i>M</i>				x_1	x_1	
	12 Проба <i>M</i> (повторно)				x_2	x_2	
					$x_{\max} - x_{\min} \leq c$	$ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \leq D$	$ x_{AC} - C_{AC} \leq K$

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(информационное)

Библиография

- 1 Химия нефти/ Под ред. З.И.Сюняева. - Л.: Химия, 1984.- 360 с.
- 2 Determination of the total petroleum product content by molecular spectroscopy methods. Kuznetsov V.V., Mamchenko T.B./ Proceedings SPIS. - Moscow, 1993. - Vol. 2205. - P. 397-399.
- 3 Правила техники безопасности при проведении наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. - Л.: Гидрометеиздат, 1983.
- 4 РД 52.18.156-88. Методические указания. Охрана природы. Почвы. Методы отбора представительных проб почвы, характеризующих пространственное загрязнение сельскохозяйственного угодья остаточными количествами пестицидов. - Обнинск, 1988.
- 5 Методические материалы УНИИМ. Разработка и аттестация методики количественного химического анализа. - Екатеринбург, 1994.

Текст документа сверен по:

/ Росгидромет. - СПб: Гидрометеиздат, 1999