ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ



УТВЕРЖДАЮ
Директор
ФГБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»

В.Ч. Юранец

"31" июля 2018 г

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПНД Ф 14.1:2:3:4.204-04

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(издание 2018 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика измерений аттестована Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» Уральского отделения РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.310657 от 12.05.2015), рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики введено в действие взамен ПНД Ф предыдущего издания и действует с 1 февраля 2019 года до выхода нового издания.

Сведения о методике переданы в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО» А.Б. Сучков

Разработчик:
© ЗАО «РОСА», 2004
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7, стр. 35
Телефон: (495) 502-44-22, телефон/факс: (495) 439-52-13
http:// gost.e-ecolog.ru
e-mail: gost.e-ecolog.ru

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику измерений массовых концентраций хлорорганических пестицидов (далее – ХОП) и полихлорированных бифенилов (далее – ПХБ) в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газовой хроматографии.

Примечание – Под питьевыми водами подразумеваются воды централизованных и нецентрализованных систем водоснабжения, воды расфасованные в емкости (упакованная питьевая вода), минеральные воды. Под природными водами подразумеваются поверхностные и подземные воды, в том числе источники питьевого водоснабжения, грунтовые, талые, атмосферные осадки (дождь, снег, град). Под сточными водами подразумеваются воды производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные.

Допускается применение методики для анализа вод бассейнов и аквапарков, технических вод (открытых и закрытых систем технического водоснабжения, восстановленных).

Перечень определяемых веществ приведен в таблице 1.

Методика предназначена для определения содержания ХОП и ПХБ в питьевых и природных водах в диапазоне измерений массовых концентраций от 0,00001 до 0,05 мг/дм^3 и в сточных, талых, технических водах в диапазоне измерений массовых концентраций от 0,0001 до 0,05 мг/дм^3.

Блок-схема проведения анализа приведена в приложении А.

Таблица 1 – Перечень определяемых веществ

Хлорорганические пестициды (ХОП)	Полихлорированные бифенилы (ПХБ)
Альдрин	ПХБ-1 (2-хлорбифенил)
альфа-ГХЦГ (альфа-гексахлорциклогексан)	ПХБ-11 (3,3′-дихлорбифенил)
бета-ГХЦГ (бета-гексахлорциклогексан)	ПХБ-28 (2,4,4′-трихлорбифенил)
гамма-ГХЦГ (линдан) (гамма-гексахлорциклогексан)	ПХБ-29 (2,4,5-трихлорбифенил)
Гептахлор эпоксид (изомер А)	ПХБ-47 (2,2′,4,4′-тетрахлорбифенил)
Гептахлор эпоксид (изомер В)	ПХБ-52 (2,2′5,5′-тетрахлорбифенил)
Гексахлорбензол	ПХБ-77 (3,3′,4,4′-тетрахлорбифенил)
Гептахлор	ПХБ-81 (3,4,4′,5-тетрахлорбифенил)
4,4′-ДДД	ПХБ-101 (2,2′,4,5,5′-пентахлорбифенил)

Хлорорганические пестициды (ХОП)	Полихлорированные бифенилы (ПХБ)
4,4′-ДДЕ	ПХБ-105 (2,3,3′,4,4′-пентахлорбифенил)
2,4′-ДДТ	ПХБ-114 (2,3,4,4′,5-пентахлорбифенил)
4,4′-ДДТ	ПХБ-118 (2,3′,4,4′,5-пентахлорбифенил)
Дильдрин (Диэльдрин)	ПХБ-121 (2,3′,4,5′,6-пентахлорбифенил)
Кельтан	ПХБ-123 (2′,3,4,4′,5-пентахлорбифенил)
Метоксихлор	ПХБ-126 (3,3′,4,4′,5-пентахлорбифенил)
Эндрин (Эльдрин)	ПХБ-138 (2,2',3,4,4′,5'-гексахлорбифенил)
альфа-Хлордан	ПХБ-153 (2,2',4,4′,5,5'-гексахлорбифенил)
гамма-Хлордан	ПХБ-156 (2,3,3′,4,4′,5-гексахлорбифенил)
	ПХБ-157 (2,3,3′,4,4′,5′-гексахлорбифенил)
	ПХБ-167 (2,3′,4,4′,5,5′-гексахлорбифенил)
	ПХБ-169 (3,3',4,4′,5,5'-гексахлорбифенил)
	ПХБ-180 (2,2',3,4,4′,5,5'-гептахлорбифенил)
	ПХБ-185 (2,2′,3,4,5,5′,6-гептахлорбифенил)
	ПХБ-189 (2,3,3′,4,4′,5,5′-гептахлорбифенил)
	ПХБ-194 (2,2′,3,3′,4,4′,5,5′-октахлорбифенил)
	ПХБ-206 (2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6-нонахлорбифенил)
	ПХБ-209 (декахлорбифенил)
Свидетель	ПХБ-166 (2,3,4,4′,5,6-гексахлорбифенил)

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-2015 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.

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

ГОСТ 2603-79 Реактивы. Ацетон. Технические условия.

ГОСТ 4166-76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия.

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 5556-81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия.

ГОСТ 6709-72[1] Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 6995-77 Реактивы. Метанол-яд. Технические условия.

ГОСТ 9293-74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия.

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

ГОСТ 28311-89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний.

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ Р 56237-2014 Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах.

ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности.

ТУ 6-09-3375-78 Гексан чистый. Технические условия.

ТУ 6-09-3513-86 Ацетон ОП-2 особо чистый 9-5. Технические условия.

---

[1] С 01.07.2019 г. утратит силу в РФ, пользоваться ГОСТ Р 58144-2018 Вода дистиллированная. Технические условия.

Примечание – Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с показателями точности, не превышающими значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm\delta$, %
Питьевые и природные воды			
Хлорорганические пестициды			
от 0,00001 до 0,0001 включ.	21	30	60
св. 0,0001 до 0,001 включ.	17	24	48
св. 0,001 до 0,01 включ.	12	17,5	35
св. 0,01 до 0,05 включ.	10	14	28
Полихлорированные бифенилы			
от 0,00001 до 0,0001 включ.	21	30	60
св. 0,0001 до 0,001 включ.	18	25	50
св. 0,001 до 0,05 включ.	12	17,5	35
Сточные воды			
Хлорорганические пестициды			
от 0,0001 до 0,001 включ.	17	24	48
св. 0,001 до 0,01 включ.	12	17,5	35
св. 0,01 до 0,05 включ.	10	14	28
Полихлорированные бифенилы			
от 0,0001 до 0,001 включ.	18	25	50
св. 0,001 до 0,05 включ.	12	17,5	35

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Определение основано на количественном извлечении хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов из пробы воды н-гексаном, концентрировании экстракта упариванием и газохроматографическом анализе полученного экстракта с использованием масс-селективного детектора и/или электронозахватного детектора.

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, лабораторную посуду, реактивы и материалы, стандартные образцы, аттестованные растворы, вещества гарантированной чистоты:

5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

5.1.1 Весы лабораторные общего назначения специального или высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 300 г по ГОСТ OIML R 76-1 или по ГОСТ Р 53228.

5.1.2 Термометр любого типа со шкалой до 100 °С или выше и ценой деления 1,0 °С или ниже.

5.1.3 Хромато-масс-спектрометрическая система, например, Agilent 7890/5975 фирмы «Agilent Technologies» (США) в комплекте:

– детектор электронозахватный (ЭЗД);

– детектор масс-селективный (МСД) с квадрупольным анализатором и ионизацией электронным ударом, например, Agilent MSD 5975;

– насос форвакуумный, создающий разрежение не более 30 Па, например, фирмы "Edvards" (США);

– устройство для автоматического отбора и ввода проб, например, Agilent 7693;

– хроматограф газовый, например, Agilent 7890N.

– колонка хроматографическая капиллярная кварцевая с фазой 5% дифенил-95%-диметилсилоксан, длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мкм, например HP-5MS фирмы «Agilent Technologies» (США), или любая другая с фазой, позволяющей разделять определяемые вещества.

5.1.4 Баня песчаная с температурным режимом (50 – 100)°С, снабженная регулятором температуры, например фирмы «Gerhardt» (Германия).

5.1.5 Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или воды для лабораторного анализа степени чистоты 2 по ГОСТ Р 52501.

5.1.6 Компрессор сжатого воздуха, например фирмы «MAXIMA» (Малайзия) для аквариума (сжатый воздух используется для обдува при концентрировании экстракта).

5.1.7 Компьютер персональный, позволяющий работать с программным обеспечением для управления хромато-масс-спектрометрической системой, сбора информации и обработки хроматограмм, например, с программой «ChemStation» фирмы «Agilent Technologies» (США).

5.1.8 Принтер любой модели.

5.1.9 Устройство для встряхивания емкостей с жидкостью любого типа, например, шюттель-аппарат на 6 мест для делительных воронок вместимостью 250 $см^3$ фирмы «Agitelec» (Франция).

5.1.10 Установка для перегонки органических растворителей (н-гексана), состоящая из круглодонной колбы, дефлегматора, прямого холодильника, приемной колбы, алонжа и водяной бани или колбонагревателя с температурой нагрева от 40 °С до 80 °С, снабженных регулятором температуры.

5.1.11 Холодильник двухкамерный бытовой любого типа, обеспечивающий температуру холодильной камеры (2 – 10) °С и морозильной камеры минус (12 – 24) °С.

5.1.12 Шкаф сушильный с температурным режимом (100 – 200) °С, например СНОЛ по ТУ 16-681.032.

5.2 Лабораторная посуда

5.2.1 Воронки делительные ВД-3-250-29/32 по ГОСТ 25336.

5.2.2 Воронки для фильтрования В-25-50 ХС по ГОСТ 25336.

5.2.3 Колбы конические вместимостью 50 $см^3$ с притертыми пробками по ГОСТ 25336.

5.2.4 Колбы мерные вместимостью 10 и 100 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

5.2.5 Мензурки вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

5.2.6 Микрошприцы вместимостью 0,010; 0,050; 0,10; 0,25; 0,5 и 1,0 $см^3$, например фирмы «Hamilton» (Австралия).

5.2.7 Пипетки градуированные вместимостью 1; 2 и 10 $см^3$ по ГОСТ 29227, класс точности 2.

Примечание – Допускается использовать дозаторы лабораторные по ГОСТ 28311.

5.2.8 Пробирки (исполнения 1) вместимостью 10 $см^3$ с ценой деления 0,1 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

5.2.9 Флаконы стеклянные вместимостью 2; 4; 10 $см^3$ герметично закрывающиеся завинчивающимися крышками, снабженные прокладками из инертного материала.

5.2.10 Флаконы стеклянные, снабженные притертыми стеклянными пробками или герметично закрывающимися завинчивающимися крышками вместимостью не менее 200 $см^3$, для отбора и хранения проб.

Примечание – Допускается использование средств измерения, вспомогательного оборудования, лабораторной посуды с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками, чем у вышеуказанных.

5.3 Реактивы и материалы

5.3.1 Азот газообразный (сжатый) по ГОСТ 9293.

5.3.2 Ацетон, ос.ч по ТУ 6-09-3513 или ч.д.а. по ГОСТ 2603.

5.3.3 Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556.

5.3.4 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или вода для лабораторного анализа 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501 (далее – вода дистиллированная).

5.3.5 Гелий газообразный (сжатый) по ТУ 51-940.

5.3.6 н-Гексан, х.ч. по ТУ 6-09-3375, очищенный (приложение Б).

5.3.7 Метанол, х.ч. по ГОСТ 6995.

5.3.8 Натрий сернокислый (натрия сульфат), ч.д.а. по ГОСТ 4166.

5.3.9 Натрий хлористый (натрия хлорид), х.ч. по ГОСТ 4233.

5.4 Стандартные образцы. Аттестованные растворы. Вещества гарантированной чистоты

5.4.1 Стандартные образцы (далее – СО) веществ ХОП и ПХБ, перечисленных в таблице 1, с относительной погрешностью аттестованного значения не более 4 % при доверительной вероятности P = 0,95.

5.4.2 Вещества гарантированной чистоты, перечисленные в таблице 1, с содержанием основного вещества не менее 98 %.

5.4.3 Аттестованные растворы с относительной погрешностью не более 4 %, например фирм «Supelco» (США), «ChemService» (США), «Dr. Ehrenstorfer» (Германия) или любой другой.

Примечание – Допускается использование оборудования, материалов и реактивов с характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортных.

6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

6.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

6.2 При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019.

6.3 Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

6.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.5 Отработанные реактивы, растворы, материалы и пробы должны утилизироваться в соответствии с действующими в лаборатории процедурными документами.

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

7.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие высшее образование химического профиля, прошедшие соответствующий курс обучения, владеющие методом хроматографического анализа, знающие конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

7.2 К выполнению работ по пробоподготовке допускаются лица, имеющие среднее специальное или высшее образование химического профиля, обученные методике подготовки проб для хроматографического анализа.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	от 20 °С до 28 °С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1 Отбор проб осуществляют в соответствии с ГОСТ 31861 и ГОСТ Р 56237 в стеклянные флаконы, снабженные притертыми стеклянными пробками или герметично закрывающимися завинчивающимися крышками вместимостью не менее 200 $см^3$. Объем отбираемой пробы воды должен быть не менее 200 $см^3$. Пробы поверхностных вод, льда и атмосферных осадков (дождь, снег, град) отбирают в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05. Лед, снег и град переводят в талую воду при комнатной температуре.

9.2 Срок хранения пробы до начала анализа – 1 сутки без принудительного охлаждения и консервации. Если в указанный срок анализ не начат, то проба воды может дополнительно храниться в холодильнике в течение 10 суток при температуре (2 – 10) °С.

9.3 При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- место, дата, время отбора;
- номер пробы;
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка оборудования и условия проведения анализа

Согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения хромато-масс-спектрометра создают метод анализа с использованием абсолютной калибровки. Масс-селективный детектор (МСД), электронозахватный детектор (ЭЗД), газовый хроматограф и устройство для автоматического отбора и ввода проб готовят к работе в соответствии с инструкциями по эксплуатации оборудования. В качестве газа-носителя используют гелий, газа на поддув (для ЭЗД) – азот.

Рекомендуемые параметры газохроматографического анализа:

Система ввода пробы	без деления потока
Дозируемый объем пробы	(0,001 – 0,005) $см^3$
Расход газа-носителя (гелия)	5 $см^3$/мин

Режим программирования температуры термостата колонок:

60 °С в течение 1 мин,
нагрев до 150 °С со скоростью 70 °С/мин,
от 150 °С до 315 °С со скоростью 5 °С/мин,
изотерма 315 °С в течение 5 мин

Рекомендуемые параметры масс-селективного детектора:

Температура источника	150 °С
Температура квадруполя	230 °С
Ионизация	электронный удар
Диапазон масс	(50 – 550) а. е. м.
Температура интерфейса	300 °С

Рекомендуемые параметры электронозахватного детектора:

Температура термостата детектора	320 °С
Расход газа на поддув (азота)	30 $см^3$/мин

Рекомендуемые параметры испарителя:

Температура испарителя без программирования	(220 – 280) °С

В случае использования инжектора с программированием температуры:

начальная температура	70 °С
выдержка при начальной температуре	0,1 мин
скорость подъема	720 °С/мин
конечная	280 °С
выдержка при 280 °С	5 мин

Примечание – Допускается изменять параметры газохроматографического анализа в зависимости от перечня определяемых веществ и используемой хроматографической колонки.

10.2 Подготовка хроматографической колонки

Капиллярную колонку кондиционируют в соответствии с инструкцией, прилагаемой к колонке, в токе газа-носителя, предварительно отсоединив от детектора. Завершив кондиционирование, колонку подсоединяют к детектору и выводят хроматограф на рабочий режим.

10.3 Приготовление растворов

10.3.1 Градуировочные растворы ХОП и ПХБ

Основные градуировочные ХОП в ацетоне или метаноле с массовой концентрацией каждого вещества 1 мг/$см^3$ готовят весовым способом из веществ гарантированной чистоты или используют аттестованные растворы (5.3).

Промежуточный градуировочный раствор смеси ХОП с массовой концентрацией 0,005 мг/$см^3$ каждого вещества готовят путем разведения основных градуировочных растворов. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ последовательно микрошприцем вносят по 0,05 $см^3$ основных градуировочных растворов ХОП и доводят объем раствора до метки н-гексаном или ацетоном (метанолом).

В качестве основных градуировочных растворов ПХБ (в том числе свидетеля, например ПХБ-166) используют аттестованные растворы с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 в н-гексане.

Промежуточные градуировочные растворы смесей ПХБ с массовой концентрацией 0,005 мг/см^3 каждого вещества в н-гексане или ацетоне (метаноле) готовят путем разведения основных градуировочных растворов. Так как методикой определяют группу из 27 ПХБ, рекомендуется готовить несколько промежуточных градуировочных растворов ПХБ, разбивая их по группам, например, на две: № 1 содержит первые 14 ПХБ, а № 2 – остальные 13 ПХБ (таблица 1). Для приготовления этих растворов используют две мерные колбы вместимостью по 10 см^3, в которые микрошприцем вносят по 0,50 см^3 основных градуировочных растворов ПХБ (в первую колбу – 14 ПХБ, а во вторую – 13) и доводят объемы растворов до метки растворителем.

Основные и промежуточные градуировочные растворы хранят во флаконах, герметично закрытых пробками с прокладками из инертного материала, в морозильной камере холодильника при температуре минус (12 – 24) °С не более 6 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Градуировочные растворы ХОП и ПХБ готовят из промежуточных градуировочных растворов ХОП и ПХБ с массовой концентрацией 0,005 мг/см^3 путем разбавления н-гексаном.

Рекомендуемый порядок приготовления градуировочных растворов представлен в таблице 3. Во флакон вместимостью 2 см^3 помещают 1,0 см^3 растворителя, затем микрошприцем отбирают из этого флакона растворитель в объеме, равном объему раствора, который будет добавляться в этот флакон. Например, для приготовления раствора № 3 с массовой концентрацией 0,001 мг/см^3 помещают во флакон 1,0 см^3 растворителя, затем отбирают из него 0,20 см^3 растворителя и добавляют в него 0,20 см^3 промежуточного раствора с массовой концентрацией 0,005 мг/см^3.

Приготовленные градуировочные растворы хранят не более 3 месяцев при температуре минус (12 – 24) °С в герметично закрытых флаконах. Перед использованием градуировочные растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Таблица 3 – Приготовление градуировочных растворов ХОП и ПХБ

Наименование градуировочного раствора	Массовая концентрация вещества в градуировочном растворе, мг/см^3	Раствор, используемый для разведения			Объем растворителя, см^3	Общий объем градуировочного раствора, см^3
		Наименование раствора	Массовая концентрация вещества, мг/см^3	Добавляемый объем раствора, см^3		
C_1	0,005	–	–	1,0	–	1,0
C_2	0,0025	C_1	0,005	0,50	0,50	
C_3	0,001			0,20	0,80	
C_4	0,0005			0,10	0,90	
C_5	0,0001	C_3	0,001	0,10	0,90	
C_6	0,00005			0,050	0,95	
C_7	0,000025			0,025	0,975	
C_8	0,00001			0,010	0,99	
C_9	0,000005	C_5	0,0001	0,050	0,95	
C_{10}	0,000001			0,010	0,99	
C_{11}	0,0000005	C_8	0,00001	0,050	0,95	

Примечание – Допускается:

- готовить градуировочные растворы с другой массовой концентрацией в другом объеме в указанном диапазоне;

- готовить промежуточные и градуировочные растворы каждого вещества раздельно или по подгруппам и использовать их при установлении градуировочных характеристик. Особенно это важно при определении времени удерживания индивидуального определяемого вещества.

10.3.2 Аттестованный раствор свидетеля ПХБ-166

Для контроля полноты извлечения определяемых веществ на различных стадиях подготовки пробы в качестве свидетеля используются ПХБ-166. Раствор добавляют в каждую пробу перед пробоподготовкой (11.2), а также используют для проверки стабильности градуировочной характеристики по 10.5.

В качестве основного градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 в н-гексане используют готовый аттестованный раствор ПХБ-166.

Основной градуировочный раствор хранят в морозильной камере при температуре минус (12 – 24) °С не более 6 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Промежуточный градуировочный раствор ПХБ-166 с массовой концентрацией 0,001 мг/см^3 готовят путем разведения основного градуировочного раствора (с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3). Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3 микрошприцем вносят 0,10 см^3 основного градуировочного раствора и доводят объем раствора до метки растворителем.

Градуировочные растворы ПХБ-166 с массовыми концентрациями 0,0001; 0,00005 и 0,00001 мг/см^3 готовят из промежуточного раствора путем разбавления н-гексаном.

Рекомендуемый порядок приготовления градуировочных растворов свидетеля представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Приготовление градуировочных растворов ПХБ-166

Номер р-ра	Массовая концентрация вещества в градуировочном растворе, мг/см^3	Раствор, используемый для разведения		Объем растворителя, см^3	Общий объем градуировочного раствора, см^3
		Массовая концентрация вещества в растворе, мг/см^3	Добавляемый объем раствора, см^3		
1	0,0001	0,001	0,10	0,90	1,0
2	0,00005		0,050	0,95	
3	0,00001		0,010	0,99	

Примечание – Допускается:

- готовить градуировочные растворы с иной массовой концентрацией и в другом объеме в указанном диапазоне измерений массовых концентраций;
- использовать в качестве свидетелей другие ХОП и/или ПХБ, в т. ч. и дейтерированные, например, 4,4'-ДДТ-d8.

Градуировочные растворы свидетеля хранят во флаконах, герметично закрытых пробками с прокладками из инертного материала, в морозильной камере холодильника при температуре минус (12 – 24) °С не более 3 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

10.3.3 Рабочий раствор свидетеля ПХБ-166

Приготовление рабочего раствора № 1. Для приготовления раствора № 1 с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3 в колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1,0 см^3 основного градуировочного раствора ПХБ-166 (с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3) и доводят объем раствора до метки ацетоном или метанолом. Раствор № 1 добавляют в каждую пробу сточной воды перед пробоподготовкой (11.2).

Приготовление рабочего раствора № 2. Для приготовления раствора № 2 с массовой концентрацией 0,001 мг/см^3 в колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1,0 см^3 рабочего раствора № 1 ПХБ-166 и доводят объем раствора до метки ацетоном или метанолом. Раствор № 2 добавляют в каждую пробу питьевой или природной воды перед пробоподготовкой (11.2).

Рабочие растворы свидетеля хранят во флаконах, герметично закрытых пробками с прокладками из инертного материала, в морозильной камере холодильника при температуре минус (12 – 24) °С не более 3 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

10.4 Установление градуировочных характеристик

Градуировочные характеристики устанавливают с помощью программного обеспечения хроматографа с масс-селективным и/или электронно-захватным

детектором, выбирая режим измерения факторов отклика по методу абсолютной градуировки.

10.4.1 Установление градуировочной характеристики при работе с масс-селективным детектором

В хроматограф вводят растворы всех определяемых ХОП, ПХБ и свидетеля в порядке возрастания их массовых концентраций. Для установления градуировочных характеристик определяемых веществ используют не менее четырех градуировочных растворов и свидетеля – не менее трех растворов. Каждый градуировочный раствор анализируют не менее двух раз в режиме селективного детектирования и/или полного сканирования при установленных условиях проведения анализа по 10.1. Рекомендуемые массовые концентрации растворов представлены в таблицах 3 и 4. С помощью управляющей программы прибора регистрируют масс-хроматограммы, фиксируют времена удерживания и измеряют площади пиков основного иона анализируемого вещества для построения градуировочной характеристики. Подтверждающие ионы используют для идентификации определяемых веществ (таблица 5).

Затем для каждого определяемого вещества в программе обработки данных получают градуировочный график и относительный градуировочный коэффициент A_i в виде зависимости площади пика вещества от его массовой концентрации, который используют при обработке результатов измерений по пункту 12.

Примечание – При обработке несимметричных пиков, очень узких пиков, а также при неполном их разделении из-за наложения и искажения контуров пиков, возрастает погрешность подсчета площадей. В этом случае при построении градуировочной характеристики и для обработки результатов анализа допускается использовать высоты пиков анализируемого вещества.

Градуировку хромато-масс-спектрометрической системы проводят 1 раз в 6 месяцев, а также при смене хроматографической колонки или после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования и/или нестабильности градуировочной характеристики (10.5).

10.4.2 Установление градуировочной характеристики при работе с электронозахватным детектором

Компоненты идентифицируют по абсолютным временам удерживания.

Для установления градуировочных характеристик определяемых веществ используют не менее четырех градуировочных растворов и свидетеля – не менее трех растворов. Каждый градуировочный раствор анализируют не менее двух раз при установленных условиях проведения анализа по 10.1. Максимальная массовая концентрация ХОП и ПХБ не должна превышать 0,0001 мг/см^3. Рекомендуемые массовые концентрации растворов представлены в таблице 3 (с C_5 по C_{11}) и в таблице 4. В хроматограф вводят растворы всех определяемых ХОП, ПХБ и свидетеля в порядке возрастания их массовых концентраций. С помощью управляющей программы прибора фиксируют времена удерживания

и измеряют площади пиков анализируемого вещества для построения градуировочной характеристики.

Затем для каждого анализируемого вещества в программе обработки данных получают градуировочный график и относительный градуировочный коэффициент A_i в виде зависимости площади пика вещества от его массовой концентрации, который используют при обработке результатов измерений по пункту 12.

Градуировку хроматографа проводят 1 раз в 6 месяцев, а также при смене хроматографической колонки или после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования и/или нестабильности градуировочной характеристики (10.5).

Примеры хроматограмм на МСД и ЭЗД приведены в приложении В.

10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Проверку стабильности градуировочной характеристики проводят в день анализа серии проб по результатам хроматографирования градуировочного раствора свидетеля ПХБ-166 с массовой концентрацией 0,00005 мг/см^3 (таблица 4).

Допускается проводить проверку стабильности градуировочной характеристики по результатам анализа одного из градуировочных растворов или нескольким градуировочным растворам ХОП и ПХБ. При выборе перечня показателей принимают во внимание следующие факторы: частота обнаружения в реальных пробах; времена удерживания (желательно: начало, середина и конец хроматограммы). Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное значение массовой концентрации свидетеля или ХОП и ПХБ отличается от заданного значения не более чем на 20 %, а время удерживания отклоняется от установленного при градуировке времени удерживания не более чем на 20 с.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторный анализ этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

При нестабильности характеристики выясняют и устраняют причины и повторяют контроль с использованием других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении отклонения результата от градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

10.6 Установление поправочного коэффициента, учитывающего потери при пробоподготовке

При внедрении методики устанавливают поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке.

Образцы для установления поправочного коэффициента, учитывающего потери при пробоподготовке (далее – образцы), представляют собой водные растворы ХОП и ПХБ, аттестованные по процедуре приготовления. Образцы готовят с использованием проверочных растворов ХОП и ПХБ в органическом

растворителе, который хорошо смешивается с водой (например, метанол или ацетон), и проб реальной питьевой (природной или сточной) воды, не содержащей определяемые вещества. Для приготовления проверочных растворов используют СО, вещества гарантированной чистоты или аттестованные растворы (5.4).

Перед приготовлением образцов проводят анализ «холостой пробы»: 0,5 $дм^3$ пробы питьевой (природной или сточной) воды, которую планируют использовать для приготовления образцов, подвергают процедуре подготовки пробы по методике и выполняют измерения. По полученной масс-хроматограмме рассчитывают фоновое значение массовой концентрации определяемого вещества. Полученное значение не должно превышать 30 % нижнего предела определения вещества. При невыполнении данного условия для приготовления образцов отбирают и проверяют другую пробу питьевой (природной или сточной) воды.

Для определения поправочных коэффициентов во всем диапазоне измерений готовят образцы с содержанием каждого ХОП и ПХБ вблизи нижней, средней и верхней границ диапазона измерений (например, 0,00001 – 0,0005 – 0,05 мг/$дм^3$). Для каждой выбранной точки диапазона измерений готовят не менее 7 образцов.

Приготовленные образцы подвергают процедуре пробоподготовки (11.2). Полученные экстракты анализируют и определяют массовую концентрацию каждого определяемого вещества в образцах по формуле

$$X_{in} = \frac{S_{in} \cdot V_э \cdot K_p}{A_i \cdot V_a}, \qquad (1)$$

где:

X_{in} – измеренное значение массовой концентрации определяемого i-го вещества в n-ом образце экстракта, мг/$дм^3$;

S_{in} – площадь пика основного иона определяемого i-го вещества в n-ом образце экстракта, мВ·с;

$V_э$ – объем экстракта, $см^3$;

A_i – относительный градуировочный коэффициент определяемого i-го вещества в образце, мВ·с·$см^3$/мг (10.4);

V_a – объем анализируемой пробы воды, $дм^3$;

K_p – коэффициент разбавления (пункт 12).

Затем вычисляют поправочный коэффициент K_{in}, учитывающий потери при пробоподготовке, как отношение измеренного значения массовой концентрации каждого ХОП и ПХБ в образце к заданному значению массовой концентрации этого вещества в образце по формуле

$$K_{in} = \frac{X_{in}}{C_{in}}, \qquad (2)$$

где

X_{in} – измеренное значение массовой концентрации определяемого i-го вещества в n-ом образце, мг/дм^3;

C_{in} – заданное значение массовой концентрации определяемого i-го вещества в n-ом образце, мг/дм^3.

Если по результатам анализа расхождение между максимальным и минимальным значениями поправочных коэффициентов не превышает 25%, то рассчитывают среднеарифметическое значение поправочного коэффициента K_{icp} для каждого определяемого i-го вещества во всем диапазоне измерений по формуле

$$K_{icp} = \frac{\sum_{n=1}^{n} K_{in}}{n}. \qquad (3)$$

Для веществ, верхний диапазон измерения которых превышает максимальную массовую концентрацию шкалы градуировочного раствора, экстракт предварительно следует разбавить растворителем.

При использовании свидетеля устанавливают поправочный коэффициент по процедуре, описанной выше, но только для одной массовой концентрации 0,0005 мг/дм^3 по формуле

$$K_{св} = \frac{X_{св}}{C_{св}}, \qquad (4)$$

где

$K_{св}$ – поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке анализируемой пробы, установленный по свидетелю;

$X_{св}$ – измеренное значение массовой концентрации свидетеля в образце, мг/дм^3;

$C_{св}$ – заданное значение массовой концентрации свидетеля в образце, мг/дм^3.

Поправочные коэффициенты обязательно устанавливают при внедрении методики и используют при обработке результатов измерений по пункту 12.

Поправочные коэффициенты (K_{in}, $K_{св}$) проверяют при смене оператора, осуществляющего пробоподготовку, путем анализа образцов для контроля в соответствии с 15.2.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Подготовка аппаратуры

Хромато-масс-спектрометрическую систему (или хроматограф) выводят на рабочий режим в соответствии с условиями, указанными в 10.1. На компьютере в программе управления активизируют метод анализа.

11.2 Подготовка пробы

В мензурку вместимостью 100 $см^3$ помещают 100 $см^3$ анализируемой пробы воды. В питьевую или природную воду добавляют 0,05 $см^3$ раствора свидетеля № 2 с массовой концентрацией 0,001 $мг/см^3$ в ацетоне или метаноле, что составляет 0,00005 мг. В сточную воду добавляют 0,05 $см^3$ раствора свидетеля № 1 с массовой концентрацией 0,01 $мг/см^3$ в ацетоне или метаноле, что составляет 0,0005 мг. Добавляют натрий хлористый до насыщения (15 – 20) г и содержимое мензурки переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ н-гексана, делительную воронку устанавливают в устройство для встряхивания и включают его на 10 минут со скоростью (60 – 80) встряхиваний в минуту. После остановки делительную воронку оставляют в покое до разделения фаз (~15 мин). Гексановый экстракт фильтруют через натрий сернокислый (10 – 15) г, предварительно смоченный н-гексаном (~2 $см^3$) в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$. Натрий сернокислый промывают н-гексаном дважды порциями по 2 $см^3$, смыв присоединяют к экстракту.

Для питьевой и природной воды экстракт упаривают на песчаной бане при температуре (65 ± 5) °С в токе воздуха. Измерение температуры песчаной бани проводится термометром не реже одного раза в месяц, а также после замены песка или проведения ремонта.

Экстракт упаривают до объема ~3 $см^3$ и переносят в мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$. Колбу из-под экстракта обмывают 1 – 2 $см^3$ н-гексана, смыв добавляют в ту же пробирку и упаривают до конечного объема 1,0 $см^3$. Затем экстракт помещают во флакон вместимостью 2 $см^3$ и герметично закрывают.

Для сточной воды экстракт упаривают на песчаной бане при температуре (65 ± 5) °С в токе воздуха до объема 10 $см^3$, затем 1 $см^3$ экстракта помещают во флакон вместимостью 2 $см^3$ и герметично закрывают.

Полученные экстракты анализируют в тот же день. В случае невозможности немедленного проведения анализа экстракты хранят в герметично закрытых флаконах в морозильной камере при температуре минус (12 – 24) °С не более 1 месяца. Экстракты перед анализом необходимо выдержать при комнатной температуре не менее 20 минут.

11.3 Выполнение измерений

При работе с масс-селективным детектором измерения массовых концентраций ХОП и ПХБ осуществляют в режиме полного и/или селективного детектирования.

Качественный анализ проб неизвестного состава проводят в режиме полного сканирования, сравнивая масс-спектры всех хроматографических пиков с библиотечными. Если масс-спектр неизвестного компонента имеет коэффициент совпадения с одним из библиотечных спектров от 70 % и выше, компонент идентифицируют как вещество, указанное в библиотеке масс-спектров.

Примечание – В случае, когда библиотека выдает два или несколько веществ с близкими значениями коэффициентов совпадения:

- визуально сравнивают масс-спектры определяемого компонента с каждым из библиотечных и выбирают наиболее похожий;

- при одинаковых масс-спектрах определяемого компонента и нескольких библиотечных (например, у изомеров) используются альтернативные аналитические методы: масс-спектрометрия высокого разрешения, спектрометрия ядерного магнитного резонанса и др.

Количественный анализ осуществляют в режиме селективного детектирования ионов. Временные окна для каждой группы ХОП и ПХБ определяют из предварительно проведенных анализов в режиме сканирования. Идентификацию проводят, соблюдая следующие правила:

- относительная интенсивность трех характеристичных ионов (основного и двух подтверждающих по таблице 5) на полученной масс-хроматограмме не должна отличаться более чем на 30 % от относительной интенсивности этих ионов в справочном масс-спектре. Справочный масс-спектр может быть получен анализом одного из градуировочных растворов на ГХ/МС-системе в режиме полного сканирования или взят из библиотеки;

- время удерживания не должно отличаться от установленного при градуировке более чем на 20 с.

На каждой масс-хроматограмме измеряют площадь (высоту) пика основного иона каждого анализируемого вещества и свидетеля. Результаты измерений обрабатывают в соответствии с пунктом 12.

При нехарактерном соотношении интенсивности ионов на масс-хроматограмме в связи с присутствием другого компонента пробы с близким временем удерживания рекомендуется проводить расчет по подтверждающим характеристическим ионам, избегая, таким образом, перекрываний и, как следствие, завышения результатов.

Таблица 5 – Масс-спектрометрические характеристики ХОП и ПХБ

Наименование определяемого вещества	Массовые числа ионов, а.е.м.	
	Основной ион	Подтверждающие ионы
ПХБ-1	188	152; 76
альфа-ГХЦГ	181	219; 183
Гексахлорбензол	284	286; 249
бета-ГХЦГ	181	183; 219
гамма-ГХЦГ (линдан)	181	183; 219
ПХБ-11	222	152; 224
ПХБ-29	256	258; 186
ПХБ-28	256	258; 186
Гептахлор	272	100; 274
ПХБ-47	292	220; 290
ПХБ-52	292	220; 290

Наименование определяемого вещества	Массовые числа ионов, а.е.м.	
	Основной ион	Подтверждающие ионы
Альдрин	66	263; 261
Кельтан	139	111; 250
ПХБ-121	326	328; 324
Гептахлор эпоксид В	353	355; 81
Гептахлор эпоксид А	183	237; 81
ПХБ-101	326	328; 324
гамма-Хлордан	373	375; 237
альфа-Хлордан	373	375; 237
4,4′-ДДЕ	246	318; 248
ПХБ-81	292	220; 290
Дильдрин (Диэльдрин)	79	263; 277
ПХБ-77	292	220; 290
Эндрин (Эльдрин)	263	81; 82
ПХБ-123	326	328; 324
4,4′-ДДД	235	165; 237
2,4′-ДДТ	235	165; 237
ПХБ-118	326	328; 324
ПХБ-114	326	328; 324
ПХБ-105	326	328; 324
ПХБ-153	360	362; 358
4,4′-ДДТ	235	165; 199
ПХБ-138	360	362; 358
ПХБ-126	326	328; 324
ПХБ-185	394	396; 324
ПХБ-166	360	362; 358
ПХБ-167	360	362; 358
ПХБ-156	360	362; 358
Метоксихлор	227	152; 228
ПХБ-157	360	362; 358
ПХБ-180	394	396; 324
ПХБ-169	360	362; 358

Наименование определяемого вещества	Массовые числа ионов, а.е.м.	
	Основной ион	Подтверждающие ионы
ПХБ-194	430	358; 288
ПХБ-206	464	392; 322
ПХБ-209	498	428; 356
ПХБ-189	394	396; 324

Примечание – Допускается в качестве основных и подтверждающих ионов использовать другие характеристические ионы.

Определяемые компоненты приведены в таблице 5 в порядке возрастания времен удерживания.

При работе с электронозахватным детектором определяемые компоненты идентифицируют по временам удерживания, установленным при градуировке, время удерживания не должно отличаться от установленного более чем на 20 с. На хроматограмме измеряют площади (высоты) пиков определяемых веществ, результаты измерений обрабатывают в соответствии с пунктом 12.

В случае, когда массовая концентрация определяемого вещества в экстракте превышает максимальную массовую концентрацию градуировочного раствора, экстракт следует разбавить растворителем и провести измерение массовой концентрации повторно. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления.

Примечание – Если газовый хроматограф оснащен двумя детекторами (МСД и ЭЗД) и одной капиллярной колонкой, то анализ ХОП и ПХБ рекомендуется выполнять, используя оба детектора, что позволяет произвести идентификацию определяемых веществ с высокой степенью вероятности на нижних пределах определения (0,00001 – 0,0001) мг/дм^3. Кроме того, результаты измерений, полученные на одном детекторе, можно сравнить с результатами, полученными на другом.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений массовых концентраций определяемых веществ выполняют с помощью управляющей программы в соответствии с градуировочными характеристиками с учетом концентрирования и потерь при пробоподготовке и предварительного разбавления экстракта по формуле

$$X_i = \frac{S_i \cdot V_э \cdot K_р}{A_i \cdot K_{icp} \cdot V_a}, \qquad (5)$$

где:

X_i – массовая концентрация определяемого *i-го* вещества в пробе, мг/дм^3;

S_i – площадь пика основного иона определяемого *i-го* вещества в анализируемом экстракте, мВ·с;

$V_э$ – объем экстракта, см^3;

A_i – относительный градуировочный коэффициент определяемого *i-го* вещества, мВ·с·см^3/мг (10.4);

K_{icp} – поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке (10.6.);

V_a – объем анализируемой пробы воды, дм^3.

K_p – коэффициент разбавления, рассчитанный по формуле

$$K_p = \frac{V}{V_{\text{экс}}}, \qquad (6)$$

где:

V – объем разбавленного экстракта, см^3;

$V_{\text{экс}}$ – объем экстракта, взятого для разбавления, см^3.

Если поправочные коэффициенты индивидуальных ХОП и ПХБ сопоставимы с поправочным коэффициентом свидетеля (не отличаются более чем на 5 %), в этом случае поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке анализируемой пробы, устанавливают по свидетелю при выполнении анализа каждой пробы. Массовую концентрацию определяемого *i-го* вещества в пробе определяют по формуле

$$X_i = \frac{S_i \cdot V_э \cdot K_p}{A_i \cdot K_{св} \cdot V_a}, \qquad (7)$$

где $K_{св}$ – поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке, установленный по свидетелю (10.6).

Примечание – В соответствии с примечанием к пункту 10.4.1 допускается при обработке результатов измерений вместо площади (S_i) пика основного иона использовать высоту этого пика.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений, как правило, в протоколах исследований представляют в виде:

$$X_i \pm \Delta_i;\ \text{мг/дм}^3 \qquad (P = 0{,}95),$$

где Δ_i – характеристика абсолютной погрешности определяемого *i-го* вещества, которую рассчитывают по формуле

$$\Delta_i = 0{,}01 \cdot \delta_i \cdot X_i, \qquad (8)$$

где δ_i – значение показателя точности определяемого *i-го* вещества (таблица 2).

Результаты измерений при занесении в протокол анализа округляют с точностью до:

при массовой концентрации	
от 0,00001 до 0,0001 мг/дм^3 включ.	0,000001 мг/дм^3;
св. 0,0001 до 0,001 мг/дм^3 включ.	0,00001 мг/дм^3;
св. 0,001 до 0,01 мг/дм^3 включ.	0,0001 мг/дм^3;
св. 0,01 до 0,05 мг/дм^3 включ.	0,001 мг/дм^3.

14 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1 При получении двух результатов измерений (X_{1i}, X_{2i}) в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{1i} - X_{2i}|}{X_{1i} + X_{2i}} \le r_i \qquad (9)$$

Значения пределов повторяемости (r_i) определяемого i-го вещества приведены в таблице 6.

При выполнении условия (9) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного используют их среднее арифметическое значение. При превышении предела повторяемости используют методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14.2 При получении результатов измерений в двух лабораториях ($X_{лаб1i}$, $X_{лаб2i}$) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{лаб1i} - X_{лаб2i}|}{X_{лаб1i} + X_{лаб2i}} \le R_i \qquad (10)$$

Значения пределов воспроизводимости (R_i) определяемого *i-го* вещества приведены в таблице 6.

При выполнении условия (10) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного используют их среднее арифметическое значение. При превышении предела воспроизводимости используют методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 6 – Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений ХОП и ПХБ

Диапазоны измерений, мг/дм^3	**Предел повторяемости** (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости)), **r, %**	**Предел воспроизводимости** (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости), **R, %**
Питьевые и природные воды		
Хлорорганические пестициды		
от 0,00001 до 0,0001 включ.	59	84
св. 0,0001 до 0,001 включ.	48	67
св. 0,001 до 0,01 включ.	34	49
св. 0,01 до 0,05 включ.	28	39
Полихлорированные бифенилы		
от 0,00001 до 0,0001 включ.	59	84
св. 0,0001 до 0,001 включ.	50	70
св. 0,001 до 0,05 включ.	34	49

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости)), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости), R, %
Сточные воды		
Хлорорганические пестициды		
от 0,0001 до 0,001 включ.	48	67
св. 0,001 до 0,01 включ.	34	49
св. 0,01 до 0,05 включ.	28	39
Полихлорированные бифенилы		
от 0,0001 до 0,001 включ.	50	70
св. 0,001 до 0,05 включ.	34	49

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 В случае регулярного выполнения анализа по методике рекомендуется проводить контроль стабильности результатов измерений путем контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности с помощью контрольных карт в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6). Если анализ выполняется без добавления свидетеля, контроль стабильности результатов измерений проводят с каждой серией проб с использованием образцов для контроля. Образец для контроля готовят с использованием СО, веществ гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 98 % или аттестованных растворов с относительной погрешностью не более 4 %, например, фирм «Supelco», «ChemService», «Dr. Ehrenstorfer» или любых других в ацетоне или метаноле, добавляя их в дистиллированную воду. Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Перечень веществ, по которым проводят контроль, и процедуру контроля стабильности показателей качества результатов анализа (повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности) определяют в соответствии с порядком, установленным в лаборатории.

При добавлении свидетеля в каждую пробу контроль стабильности результатов измерений проводят по результатам определения содержания свидетеля и в этом случае образцом для контроля является рабочая проба, в которую добавлен раствор свидетеля.

15.2 Оперативный контроль точности результатов измерений рекомендуется проводить с каждой серией проб, если анализ по методике выполняется эпизодически, а также при возникновении необходимости подтверждения результатов измерений отдельных проб (при получении нестандартного результата измерений, результата, превышающего ПДК и т.п.).

В качестве образцов для контроля используют специально приготовленные растворы с использованием СО, веществ гарантированной чистоты или аттестованных растворов.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры (K_{ki}) с нормативом контроля (K_i).

Результат контрольной процедуры K_{ki} рассчитывают по формуле

$$K_{ki} = |X_i - C_i|, \quad (11)$$

где: X_i – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого *i-го* вещества в образце для контроля, мг/дм^3;

C_i – заданное значение определяемого *i-го* вещества в образце для контроля, мг/дм^3.

Норматив контроля K_i рассчитывают по формуле

$$K_i = \Delta_{\text{л}i}, \quad (12)$$

где $\Delta_{\text{л}i}$ – характеристика абсолютной погрешности заданного значения определяемого *i-го* вещества в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики, мг/дм^3.

Примечание – Допускается $\Delta_{\text{л}i}$ рассчитывать по формуле

$$\Delta_{\text{л}i} = 0{,}84 \cdot \Delta_i, \quad (13)$$

где Δ_i – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (8) для заданного значения массовой концентрации определяемого i-го вещества в образце для контроля, мг/дм^3

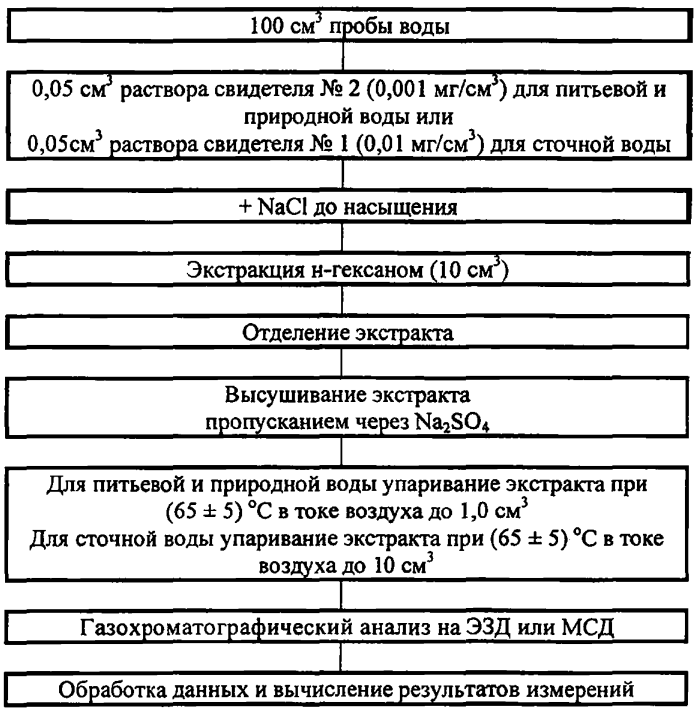
Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_{ki} \le K_i.$$

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ПРОВЕРКА ЧИСТОТЫ Н-ГЕКСАНА

При анализе с использованием электронозахватного детектора (ЭЗД) проводят проверку чистоты новой партии н-гексана. Для этого в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 10 $см^3$ н-гексана и упаривают до объема ~ 3 $см^3$ на песчаной бане при температуре (65 ± 5) °С в токе воздуха. Остаток экстракта переносят в мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$, упаривают до конечного объема 1 $см^3$. Затем экстракт помещают во флакон вместимостью 2 $см^3$, герметично закрывают и анализируют в условиях хроматографирования пробы. н-Гексан считают пригодным при отсутствии на хроматограмме пиков, мешающих определению ХОП и ПХБ.

Примечание – В случае необходимости очистки н-гексана в лаборатории, н-гексан перегоняют с помощью установки (5.1.10), отбрасывая первую и последнюю порции отгона.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

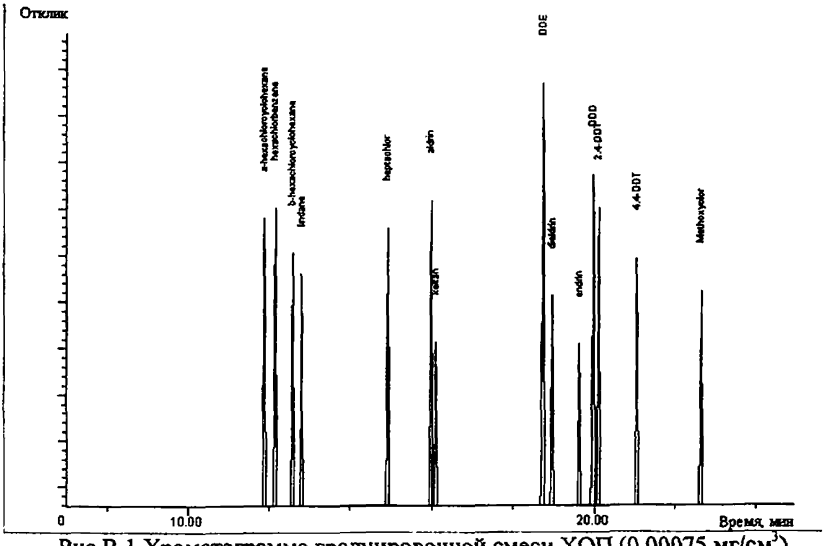


Рис.В.1 Хроматограмма градуировочной смеси ХОП (0,00075 мг/см^3), полученная с использованием ЭЗД

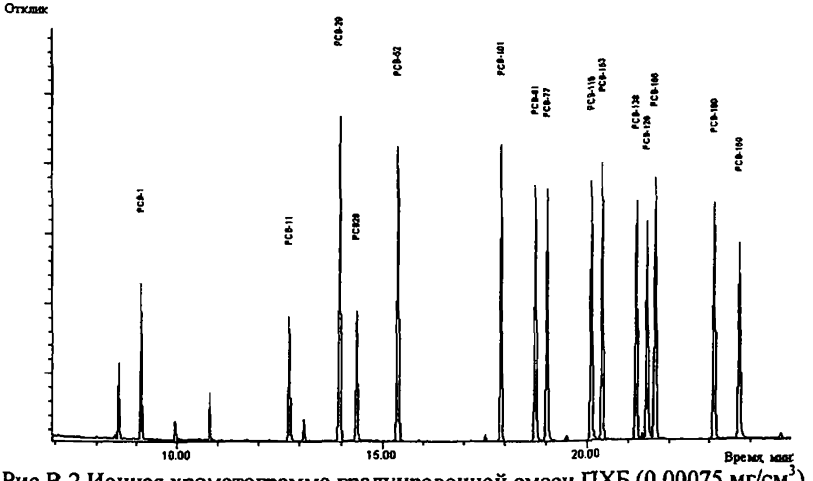


Рис.В.2 Ионная хроматограмма градуировочной смеси ПХБ (0,00075 мг/см^3), полученная с использованием МСД

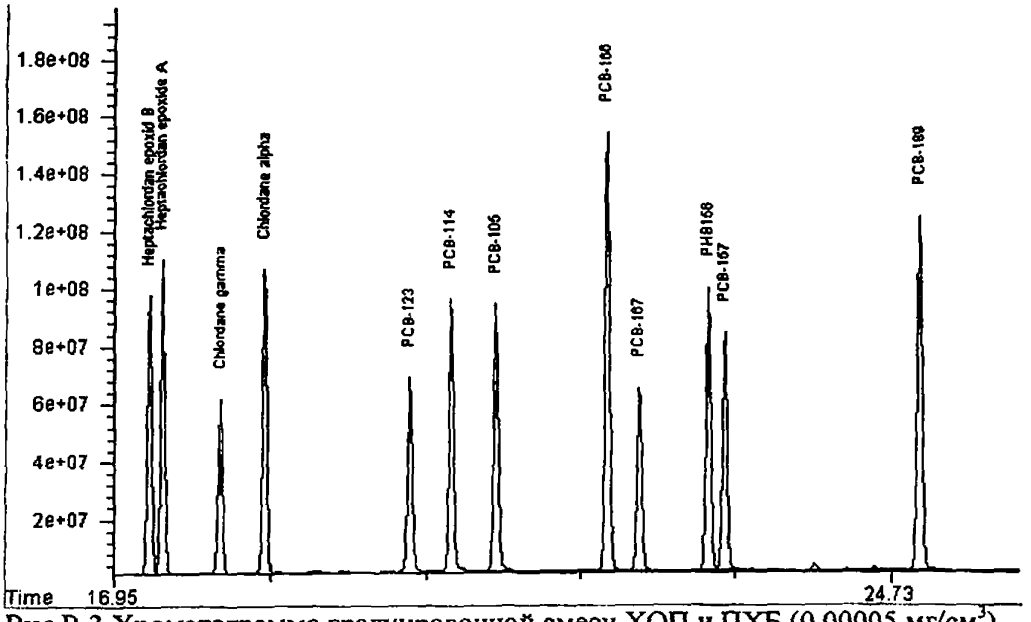


Рис.В.3 Хроматограмма градуировочной смеси ХОП и ПХБ (0,00005 мг/см^3), полученная с использованием ЭЗД

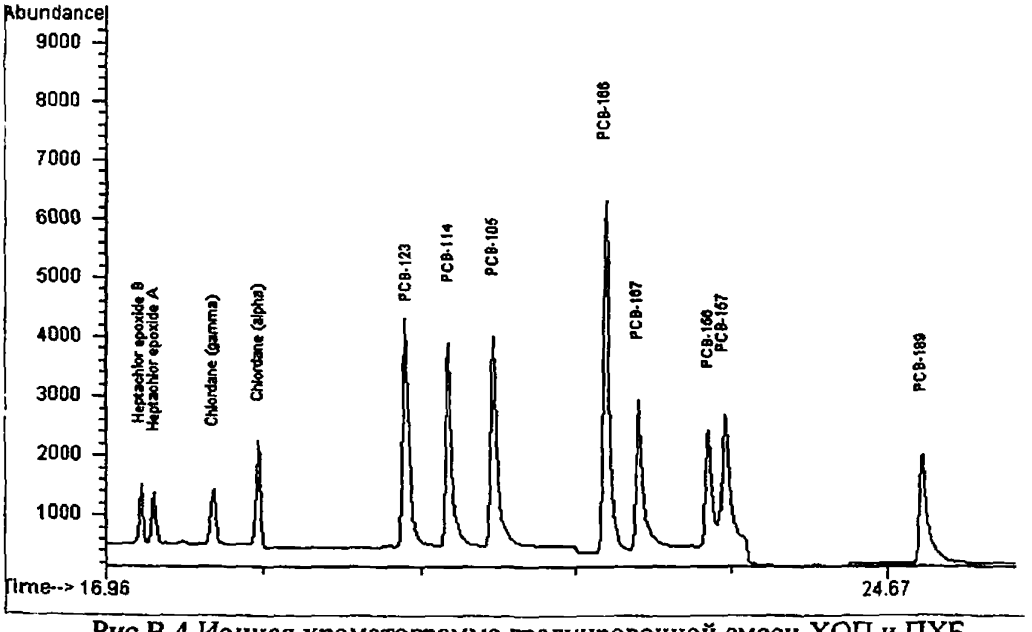


Рис.В.4 Ионная хроматограмма градуировочной смеси ХОП и ПХБ (0,00005 мг/см^3), полученная с использованием МСД

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16207-047-RA.RU.310657-2018

Методика измерений массовых концентраций хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газовой хроматографии,

разработанная ЗАО «РОСА» (119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, строение 35),

предназначенная для контроля состава питьевых, природных и сточных вод,

и регламентированная в документе ПНД Ф 14.1:2:3:4.204-04 (издание 2018 г.) «Методика измерений массовых концентраций хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газовой хроматографии», утвержденном в 2018 г., на 28 стр.

Методика измерений аттестована в соответствии с приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 и ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований и метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства 09 июля 2018 г.

Заместитель начальника АХУ УрО РАН А.В. Лунин

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН Л.А.Игнатенкова

Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел./факс (343) 362-33-97

СертиМет

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-047-RA.RU.310657-2018
об аттестации методики (метода) измерений
массовых концентраций хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов
в пробах питьевых, природных и сточных вод
методом газовой хроматографии
на 1 листе
(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений определяемой характеристики, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm\delta$, %
Питьевые и природные воды			
Хлорорганические пестициды			
От 0,00001 до 0,0001 включ.	21	30	60
Св. 0,0001 до 0,001 включ.	17	24	48
Св. 0,001 до 0,01 включ.	12	17,5	35
Св. 0,01 до 0,05 включ.	10	14	28
Полихлорированные бифенилы			
От 0,00001 до 0,0001 включ.	21	30	60
Св. 0,0001 до 0,001 включ.	18	25	50
Св. 0,001 до 0,05 включ.	12	17,5	35
Сточные воды			
Хлорорганические пестициды			
От 0,0001 до 0,001 включ.	17	24	48
Св. 0,001 до 0,01 включ.	12	17,5	35
Св. 0,01 до 0,05 включ.	10	14	28
Полихлорированные бифенилы			
От 0,0001 до 0,001 включ.	18	25	50
Св. 0,001 до 0,05 включ.	12	17,5	35

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН Л.А. Игнатенкова

СертиМет

gost.e-ecolog.ru