ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ ISO 10695-2007

Качество воды

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ АЗОТНЫХ И ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Методы газовой хроматографии

Якасць вады

ВЫЗНАЧЭННЕ НЕКАТОРЫХ АРГАНІЧНЫХ АЗОТНЫХ І ФОСФАРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

Метады газавай храматаграфіі

(ISO 10695:2000, IDT)

Издание официальное

БЗ 12-2007



Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 543.38:543.54(083.74)(476) МКС 13.060.50 КП 06 IDT

Ключевые слова: качество, вода, соединения органические азотные и фосфорные, хроматография газовая

Предисловие

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)

ВНЕСЕН Министерством природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 29 декабря 2007 г. № 67

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 10695:2000 Water quality – Determination of selected organic nitrogen and phosphorus compounds – Gas chromatographic methods (Качество воды. Определение некоторых азотных и фосфорных соединений. Методы газовой хроматографии).

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылочные международные стандарты актуализированы.

Международный стандарт подготовлен техническим комитетом по стандартизации ISO/TC 147 «Качество воды» Международной организации по стандартизации (ISO).

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, и международных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Национальном фонде ТНПА.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Метод экстракции жидкость − жидкость 2
3.1 Сущность метода 2
3.2 Реагенты 2
3.3 Аппаратура 3
3.4 Отбор и подготовка пробы 4
3.5 Методика 4
4 Метод твердофазной экстракции 5
4.1 Сущность метода 5
4.2 Реагенты 6
4.3 Аппаратура 6
4.4 Отбор проб 7
4.5 Методика (для материала RP-C18) 7
5 Калибровка 8
5.1 Общие положения 8
5.2 Калибровка с использованием внешних стандартных растворов 8
5.3 Калибровка с использованием внутренних стандартных растворов 10
6 Идентификация и расчет 11
6.1 Идентификация отдельных соединений 11
6.2 Расчет 11
6.3 Обработка результатов 12
7 Выражение результатов 12
8 Отчет об испытаниях 12
Приложение A (справочное) Пределы обнаружения отдельных органических азотных и фосфорных соединений 14
Приложение B (справочное) Примеры газовых хроматограмм 15
Приложение C (справочное) Характерные ионы для масс-спектрометрии 18
Приложение D (справочное) Точные данные для определенных органических азотных и фосфорных соединений (метод твердофазной экстракции) 19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Качество воды
ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ АЗОТНЫХ И ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
Методы газовой хроматографии

Якасць вады
ВЫЗНАЧЭННЕ НЕКАТОРЫХ АРГАНІЧНЫХ АЗОТНЫХ І ФОСФАРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ
Метады газавай храматаграфіі

Water quality
Determination of selected organic nitrogen and phosphorus compounds
Gas chromatographic methods

Дата введения 2008-07-01

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ. Для целей настоящего стандарта применяются воспламеняемые и токсичные органические растворители и некоторые токсичные органические и фосфорные соединения. Соблюдайте правила техники безопасности.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает требования к двум методам определения некоторых органических азотных и фосфорных соединений в воде с помощью газовой хроматографии (см. таблицу 1).

Методы могут быть расширены для того, чтобы включить в них дополнительные соединения, при условии аттестации методов для каждого отдельного случая.

В разделе 3 описан метод экстракции жидкость – жидкость, который применим к пробам питьевых, подземных, поверхностных и сточных вод, содержащих до 0,05 г/л взвешенных твердых частиц. В присутствии органического вещества взвешенные частицы и коллоиды, мешающие влияния являются более многочисленными и, следовательно, пределы обнаружения данного метода могут быть выше.

Примечание – Вследствие очень низких концентраций, присутствующих в водах, существенное значение имеет проблема загрязнения. Чем ниже измеряемый уровень, тем большие меры предосторожности должны быть предприняты.

В разделе 4 описан метод твердофазной экстракции, который применим к пробам подземных, поверхностных и питьевых вод, содержащих массовую концентрацию органических азотных и фосфорных соединений, приблизительно равную или более 0,05 мкг/л. Применению данного метода могут препятствовать мешающие влияния, возникающие при проверке некоторых типов поверхностных вод.

Пределы обнаружения методов приведены в приложении А для информации.

Примечание – При применении настоящего стандарта следует соблюдать руководство по аналитическому контролю качества анализа воды (см. ISO/TR 13530).

Таблица 1 – Органические азотные и фосфорные соединения, анализируемые данными методами

Наименование	Молекулярная формула	Молярная масса	№ CAS[a)]
Атразин	$C_8H_{14}ClN_5$	215,7	001912-24-9
Цианазин	$C_9H_{13}ClN_6$	240,7	021725-46-2
Метазахлор	$C_{14}H_{16}ClN_3O$	277,8	067129-08-2
Паратион (этил)	$C_{10}H_{14}NO_5PS$	291,3	00056-38-2
Паратион (метил)	$C_8H_{10}NO_5PS$	263,2	298-00-0
Пендиметалин	$C_8H_{19}N_3O_4$	281,3	040487-42-1
Пропазин	$C_9H_{16}ClN_5$	229,7	000139-40-2

Издание официальное

Окончание таблицы 1

Наименование	Молекулярная формула	Молярная масса	№ CAS[a)]
Себутилазин	$C_9H_{16}ClN_5$	229,7	007286-69-3
Симазин	$C_7H_{12}ClN_5$	201,7	000122-34-9
Тербутилазин	$C_9H_{16}ClN_5$	229,7	005915-41-3
Трифторалин	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	335,3	001582-09-8
Винклозолин	$C_{12}H_9Cl_2NO_3$	286,1	050471-44-8
[a)] Химический номинальный регистрационный номер.			

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа, для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения).

ISO 5667-1:2006* Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по составлению программ отбора проб и методикам отбора проб

ISO/TR 13530:1997 Качество воды. Руководство по аналитическому контролю качества для анализа воды

3 Метод экстракции жидкость – жидкость

3.1 Сущность метода

Органические азотные и фосфорные соединения выделяют из пробы воды дихлорметаном методом экстракции жидкость – жидкость. После концентрирования экстракты пробы анализируют методом газовой хроматографии с использованием азотно-фосфорного детектора.

3.2 Реагенты

Все реагенты, включая воду, должны быть соответствующей чистоты, чтобы они не могли вызвать значительные мешающие пики на распечатках газовых хроматограмм. Чистота реагентов, используемых в методике, должна быть подтверждена для каждой партии материала посредством текущих определений холостой пробы (3.5.6).

Реагенты должны храниться в стеклянных емкостях.

Примечание – Применяют технические растворители соответствующей аналитической чистоты. Использование данных растворителей рекомендуется только после подтверждения их качества. Качество растворителя проверяют выпариванием приблизительно 200 мл вплоть до 1 мл и анализом концентрата для того, чтобы определить соединения, анализируемые впоследствии. Растворитель рассматривают как приемлемый в том случае, если он не дает определяемых мешающих пиков на хроматограмме анализируемого вещества.

3.2.1 Вода, используется вода, очищенная, например, ионным обменом и угольной колоночной адсорбцией.

3.2.2 Дихлорметан (CH_2Cl_2), растворитель для экстракции.

3.2.3 Растворители для разбавления, например ацетон или этилацетат.

3.2.4 Сульфат натрия безводный

Нагревают порошок Na_2SO_4 при температуре (500 ± 20) °С в течение 4 ч ± 30 мин, охлаждают приблизительно до температуры 200 °С в муфельной печи и затем до температуры окружающей среды в эксикаторе, содержащем перхлорат магния или другое подходящее вещество.

3.2.5 Растворы для нейтрализации

a) Гидроксид натрия, водный раствор *c* (NaOH) = 1 моль/л.

b) Соляная кислота, водный раствор *c* (HCl) = 1 моль/л.

---

* Действует взамен ISO 5667-1:1980 и ISO 5667-2:1980.

3.2.6 Стандартные исходные растворы

Стандартные исходные растворы готовят путем растворения в ацетоне чистых или, при наличии, сертифицированных органических азотных и фосфорных соединений (3.2.3).

Если в информации изготовителя или в испытаниях на устойчивость не установлено иное, то растворы хранят при температуре около плюс 4 °С без доступа света (они могут также храниться при температуре около минус 18 °С, но при такой температуре некоторые молекулярные связи могут затвердевать, в результате чего будут происходить потери растворителя).

Для соединений, приведенных в таблице 1, исходные растворы являются устойчивыми приблизительно в течение шести месяцев. Для других соединений лаборатория должна проверять устойчивость растворов.

Перед использованием температуру растворов доводят до температуры окружающей среды.

Примечания

1 Необходимую концентрацию стандартного исходного раствора получают точным взвешиванием примерно 50,0 мг каждого определяемого компонента и растворением его в 100 мл ацетона (3.2.3).

2 Могут применяться сертифицированные стандартные растворы.

3.2.7 Промежуточные стандартные растворы

Промежуточные стандартные растворы готовят путем соответствующего разбавления исходного раствора (3.2.6) растворителем для разбавления (3.2.3). Характерное значение составляет 1 мг на 100 мл.

Если в информации изготовителя или в испытаниях на устойчивость не установлено иное, то растворы хранят при температуре около плюс 4 °С без доступа света.

Для соединений, приведенных в таблице 1, промежуточные стандартные растворы остаются устойчивыми в ацетоне до двух месяцев, за исключением цианазина и винклозолина (одна неделя). Для других соединений лаборатория должна проверять устойчивость растворов.

3.2.8 Рабочие стандартные растворы

Готовят растворы не менее пяти различных концентраций посредством соответствующего разбавления промежуточных стандартных растворов (3.2.7) с использованием растворителя для разбавления (3.2.3). Подходящий диапазон концентраций – от 1 мкг на 100 мл до 100 мкг на 100 мл.

Если в информации изготовителя или в испытаниях на устойчивость не установлено иное, то растворы хранят при температуре около плюс 4 °С без доступа света.

Срок годности данных растворов ограничивается одной неделей для соединений, приведенных в таблице 1. Для других соединений лаборатория должна проверять устойчивость растворов.

Примечание – При таких низких концентрациях разложение под действием света и адсорбция на стекле становится более заметной.

3.3 Аппаратура

3.3.1 Газовый хроматограф, оснащенный капиллярной колонкой, азотно-фосфорным детектором и системой обработки данных.

Применяют как минимум две стеклянные капиллярные колонки или капиллярные колонки из кварцевого стекла с внутренним диаметром менее 0,4 мм и длиной от 25 до 60 м, покрытые неподвижными фазами различной полярности, позволяющими разделять анализируемые соединения.

Примечание – Если для подтверждения применяется масс-спектрометр, то достаточно одной капиллярной колонки.

В приложении В приведены примеры газохроматографических условий и соответствующие хроматограммы.

3.3.2 Делительные воронки номинальной вместимостью от 1 до 5 л со стеклянным или политетрафторэтиленовым (ПТФЭ) краном.

3.3.3 Высокоскоростная мешалка и промытый дихлорметаном **магнитный стержень мешалки**, покрытый ПТФЭ.

3.3.4 Любая подходящая испарительная система

3.3.5 Микролитровые шприцы

3.3.6 Различная стеклянная посуда

Лабораторную стеклянную посуду моют с использованием моющего средства (лабораторного чистящего средства), после чего осуществляют обработку смесью хрома (VI) и серной кислоты или смесью пероксодисульфата и серной кислоты с последующим промыванием водой и далее дихлорметаном.

Эффективность обработки подтверждают экспериментально по схеме случайного отбора, используя определение холостой пробы для подтверждения того, что загрязнение мешающими веществами не происходит.

3.4 Отбор и подготовка пробы

Пробы отбирают в соответствии с ISO 5667-1.

Некоторые органические азотные и фосфорные соединения могут быстро разлагаться в водной среде. Поэтому, если в испытаниях на устойчивость не установлено иное, пробу экстрагируют в течение одного дня накопления фосфорных соединений и в течение двух дней накопления азотных соединений. Если экстракция откладывается больше чем на один день, то продолжительность задержки следует указать в отчете об испытаниях.

Пробы воды собирают в стеклянные бутылки, очищенные в соответствии с 3.3.6 (пластиковые бутылки не используют), с притертыми пробками или навинчивающимися крышками с ПТФЭ прокладками. Бутылки наполняют до уровня выше расширяющейся части бутылки.

Пробы должны быть защищены от действия дневного света, например за счет использования бутылки из коричневого стекла, алюминиевой фольги и т. д.

При отборе пробы воды следят за тем, чтобы в нее не попали какие-либо мешающие вещества и не произошла потеря определяемых составляющих. Это особенно важно для пробоотборника, в котором используются пластиковые трубки.

Если предполагается, что при адсорбции имеют место потери, то для их исключения должны быть проведены контрольные испытания (3.5.6 и 5.2.3).

Предпочтительнее использовать устройства из стекла или нержавеющей стали.

Измеряют pH пробы и, при необходимости, корректируют pH сразу же после накопления, добавляя соответствующие растворы для нейтрализации (3.2.5.), для того чтобы диапазон pH составлял от 6 до 9 (объем добавленного реагента должен быть незначительным по сравнению с объемом собранной воды).

Если корректировка pH во время отбора проб не осуществлялась, то данный факт следует отразить в отчете об испытаниях.

Во время транспортирования пробу хранят при температуре плюс 4 °С, избегая загрязнения.

3.5 Методика

3.5.1 Общие положения

Для различных типов вод могут быть получены различные величины извлечения и воспроизводимости. Эффективность методики (см. 5.2.4) должна контролироваться, а количество этапов экстракции, необходимых для получения удовлетворительной эффективности [более 60 % (см. 5.2.4)], должна определить лаборатория. Необходимо осуществить не менее трех экстракций. Типичные степени извлечения см. в приложении А.

Примечание – Предел обнаружения зависит от объема экстрагированной воды, конечного объема растворителя, введенного объема и чувствительности детектора. Обычно используют объем, равный 500 мл, и конечный объем экстракта, равный 1 мл.

3.5.2 Предварительная подготовка пробы

Предварительная подготовка пробы, как правило, не требуется.

Экстракцию рекомендуется осуществлять в бутылке для отбора проб.

Бутылку, полностью заполненную пробой, встряхивают и лишнее количество пробы отливают для того, чтобы в бутылке было достаточно места для последующего добавления растворителя.

Измеряют объем воды, подлежащей экстракции, путем взвешивания заполненной бутылки перед экстракцией и пустой бутылки или с помощью мерного цилиндра.

3.5.3 Экстракция в бутылке с пробой и дальнейшее отделение

Используют пробу объемом приблизительно от 0,5 до 1 л.

Примечание – В некоторых случаях требуются другие объемы.

К пробе (3.5.2) добавляют дихлорметан (3.2.2) (обычно 50 мл дихлорметана на 500 мл воды) и встряхивают приблизительно в течение 10 мин или используют высокоскоростную мешалку (3.3.3).

Смесь переносят в делительную воронку соответствующей вместимости (3.3.2) и позволяют фазам разделяться.

Водную фазу переносят назад в емкость. Повторяют экстрагирование дважды с 20 мл растворителя (3.2.2) на каждые 500 мл пробы.

Если предыдущие испытания дают выход меньше 60 % или сильно концентрированные эмульсии, то экстрагирование повторяют с новой порцией растворителя.

Экстракт растворителя собирают и удаляют из него воду, используя соответствующую методику, например:

– в колбу добавляют приблизительно 5 г безводного сульфата натрия (3.2.4) и перемешивают. Затем дают ей отстояться в течение 5 мин. Если по истечении данного периода времени сульфат натрия агрегатировался и при этом отдельные гранулы не образовались, то добавляют больше сульфата натрия, вращают и дают отстояться еще раз в течение 5 мин. Экстракт сливают в аппарат для концентрирования. Сульфат натрия промывают с использованием дополнительного количества растворителя (3.2.2) объемом 10 – 20 мл и выливают жидкость в испарительный сосуд;

или

– экстракт замораживают при температуре минус 18 °С в течение 2 ч. Экстракт растворителя отделяют ото льда и переносят в испарительный сосуд. Пробирку быстро промывают несколькими миллилитрами охлажденного растворителя и выливают жидкость в испарительный сосуд.

3.5.4 Концентрирование экстракта

Объединенные безводные экстракты из 3.5.3 концентрируют, используя испарительную систему (3.3.4).

Выпаривание проводят при температуре 40 °С до сухого состояния и добавляют 1 мл растворителя, используемого для калибровочных растворов.

3.5.5 Газовая хроматография

Газовый хроматограф (3.3.1), оснащенный подходящей колонкой, настраивают в соответствии с указаниями изготовителя и обеспечивают его стабильную работу.

Экстракт [как правило, объемом от 1 до 10 мкл, такой же объем используется для калибровки (раздел 5)] вводят в газовый хроматограф.

Требования, предъявляемые к количеству измерений, а также используемые методы калибровки, оценки и расчета приведены в разделах 5 и 6.

Полученную газовую хроматограмму сравнивают с хроматограммами для стандартных растворов (см. раздел 5).

Проводят качественную и количественную оценку газовой хроматограммы (см. раздел 6).

Полученную газовую хроматограмму проверяют на отсутствие перекрывающихся пиков, возникающих в точках, соответствующих временам удерживания определяемых компонентов.

Хроматограммы стандартных растворов должны проверяться для каждого времени удерживания и/или изменений разрешений пиков, потерь, вызванных проблемами в хроматографической системе (стекло в инжекторе должно быть чистым). Любое изменение в составе растворителя может повлиять на выходной сигнал детектора.

3.5.6 Определение холостой пробы

Выполняют всю методику (предварительную подготовку, экстракцию, концентрирование, газовый хроматографический анализ) используя пробу чистой воды (3.2.1).

Если значение холостой пробы слишком высокое, то есть выше 10 % самого низкого измеренного значения какого-либо определяемого соединения, то выполняют поэтапную проверку методики и устраняют источник погрешностей.

Если концентрации пробы близки к пределу обнаружения, то допускаются значения холостой пробы, превышающие 10 % самого низкого измеренного значения.

Значение холостой пробы вычитают только в том случае, если стандартное отклонение значений холостой пробы для различных партий существенно не превышает стандартное отклонение калибровочной функции.

4 Метод твердофазной экстракции

4.1 Сущность метода

Соединения из пробы воды, если необходимо после нейтрализации, адсорбируют на противофазе материала (RP)-C18 или другого адсорбента, элюируют растворителем и затем определяют методом газовой хроматографии с использованием азотно-фосфорного детектора.

4.2 Реагенты

Все реагенты, включая воду, должны быть соответствующей чистоты, чтобы они не могли вызвать значительные мешающие пики на распечатках газовых хроматограмм. Чистота реагентов, используемых в методике, должна быть подтверждена для каждой партии материала посредством текущих определений холостой пробы.

Реагенты хранят в стеклянных емкостях.

Примечание – Применяют технические растворители соответствующей аналитической чистоты. Использование данных растворителей рекомендуется только после подтверждения их качества. Качество растворителя проверяют выпариванием приблизительно 200 мл вплоть до 1 мл и анализом концентрата для того, чтобы определить соединения, анализируемые впоследствии. Растворитель рассматривают как приемлемый в том случае, если он не дает определяемых мешающих пиков на хроматограмме анализируемого вещества.

4.2.1 Вода, используется вода, очищенная, например, ионным обменом и угольной колоночной адсорбцией.

4.2.2 Материал RP-C18 или другой адсорбент

Адсорбент может быть в виде серийно выпускаемых картриджей или соответствующим образом наполненных стеклянных колонок с минимальной высотой наполнения 1 см.

Чем больше высота наполнения колонки одним и тем же количеством адсорбента, тем лучше будет степень извлечения. Чувствительность материала указана в 4.3.2.

4.2.3 Растворители для кондиционирования, например метанол, ацетон.

4.2.4 Растворитель для элюирования, например метанол, ацетон.

4.2.5 Растворы для нейтрализации.

Идентичны растворам для экстракции жидкость – жидкость. См. 3.2.5.

4.2.6 Стандартные исходные растворы

Идентичны растворам для экстракции жидкость – жидкость. См. 3.2.6.

4.2.7 Промежуточные стандартные растворы

Готовят промежуточные стандартные растворы посредством разбавления исходного раствора (4.2.6) растворителем, используемым для элюирования (4.2.4). Характерное значение составляет 1 мг на 100 мл.

Если в информации изготовителя или в испытаниях на устойчивость не установлено иное, то растворы хранят при температуре около плюс 4 °С без доступа света.

Для соединений, приведенных в таблице 1, промежуточные стандартные растворы остаются устойчивыми в ацетоне до двух месяцев, за исключением цианазина и винклозолина (одна неделя). Для других соединений лаборатория должна проверять устойчивость растворов.

4.2.8 Рабочие стандартные растворы

Готовят растворы не менее пяти различных концентраций посредством соответствующего разбавления промежуточных стандартных растворов (4.2.7) с использованием растворителя (3.2.3). Подходящий диапазон концентраций – от 1 мкг на 100 мл до 100 мкг на 100 мл.

Если в информации изготовителя или в испытаниях на устойчивость не установлено иное, то растворы хранят при температуре около плюс 4 °С без доступа света.

Срок годности данных растворов ограничивается одной неделей для соединений, приведенных в таблице 1. Для других соединений лаборатория должна проверять устойчивость растворов.

Примечание – При таких низких концентрациях разложение под действием света и адсорбция на стекле становятся более заметными.

4.2.9 Инертный газ высокой чистоты, минимум 99,996 % (объемная доля) для сушки и, при необходимости, для концентрирования путем выпаривания.

4.3 Аппаратура

Аппаратура или ее части, контактирующие с пробой или ее экстрактом, не должны вызывать помехи. Поэтому рекомендуется использовать аппаратуру, изготовленную из стекла, нержавеющей стали или ПТФЭ.

4.3.1 Газовая хроматография

Идентична методике для экстракции жидкость – жидкость. См. 3.3.1

4.3.2 Картриджи, изготовленные из стекла или полипропилена, заполненные материалом RP-C18 или другими адсорбентами.

Серийно выпускаемые материалы RP-C18 зачастую бывают различного качества. Могут наблюдаться значительные расхождения между партиями по качеству и чувствительности. Следовательно, для каждой новой парии материала RP-C18 должна проверяться степень извлечения в соответствии с 5.2.4. Степень извлечения может также изменяться пропорционально концентрации. Калибровка и анализ должны осуществляться только для материала из одной и той же партии.

4.3.3 Вакуумный насос или установка давления

4.3.4 Любая подходящая испарительная система

4.3.5 Микролитровые шприцы

4.3.6 Стекловолоконный фильтр

4.3.7 Различная стеклянная посуда

Идентична стеклянной посуде для экстракции жидкость – жидкость. См. 3.3.6.

4.4 Отбор проб

Идентичен методике для экстракции жидкость – жидкость. См. 3.4.

Наличие взвешенных частиц в пробе воды (например, гидроксида железа, карбоната кальция), присутствующих во время отбора, хранения и подготовки пробы, может затруднять заполнение колонки. В данном случае пробу воды пропускают через стекловолоконный фильтр (4.3.6) перед обогащением.

4.5 Методика (для материала RP-C18)

4.5.1 Кондиционирование

Материал RP-C18 (4.2.2) промывают в картридже или в стеклянной колонке (4.3.2) пятикратным объемом растворителя, используемого в 4.5.2.

Затем повторно промывают пятикратным объемом воды (4.2.1) и используют влажный материал-носитель для обогащения. Картридж/колонка не должны высыхать.

4.5.2 Обогащение

Объем экстрагируемой воды измеряют посредством взвешивания бутылки до и после экстракции или в мерном цилиндре.

Пробу воды пропускают со скоростью потока менее 1000 мл/ч через материал-носитель, предварительно кондиционированный в соответствии с 4.5.1. Скорость потока регулируют посредством изменения вакуума или чрезмерного давления (сверхсжатия) (4.3.3) соответственно.

После обогащения картридж высушивают инертным газом (4.2.9) (в течение 30 мин с использованием приблизительно 100 мл/мин азота при комнатной температуре) или проводят сублимационную сушку.

Элюируют с использованием примерно 1 мл растворителя (4.2.4) на 500 мг материала RP-C18 (4.2.2), добавляемого маленькими порциями.

Половину растворителя (4.2.4) добавляют в колонку/картридж и позволяют установиться равновесию приблизительно в течение 15 мин.

Затем используют оставшийся растворитель (4.2.4) и собирают элюат в маленькую градуированную пробирку. Доводят с помощью растворителя (3.2.3) до определенного объема.

Для обеспечения полного извлечения экстракта для некоторых типов серийно выпускаемой аппаратуры могут потребоваться большие объемы растворителя (4.2.4).

Более высокие коэффициенты обогащения могут быть получены за счет концентрирования элюата с использованием подходящей испарительной системы (4.3.4). Выпаривание производят при температуре менее 40 °С до полного высыхания. Доводят растворителем (3.2.3) до определенного объема.

Для газовой хроматографии используют обогащенную аликвоту.

Используемый растворитель должен быть таким же, как и растворы для экстракции и калибровки.

4.5.3 Газовая хроматография

Идентична методике для экстракции жидкость – жидкость. См. 3.5.5.

4.5.4 Определение холостой пробы

Идентично определению для экстракции жидкость – жидкость. См. 3.5.6.

5 Калибровка

5.1 Общие положения

Для экстракции жидкость – жидкость или твердофазной экстракции используют один из следующих методов калибровки:

- калибровка с использованием внешних стандартных растворов (см. 5.2);
- калибровка с использованием внутренних стандартных растворов (см. 5.3).

5.2 Калибровка с использованием внешних стандартных растворов

5.2.1 Общие положения

Для практических целей используют смешанные рабочие стандартные растворы.

Один и тот же объем инжекции применяют для калибровки и для измерения растворов пробы.

Для каждого соединения должна быть получена отдельная калибровочная функция и кривая, состоящая не менее чем из пяти точек калибровки.

Методика калибровки основана на следующих последовательных этапах:

a) Этап 1: первоначальная калибровка

Извлечение определяют следующим образом:

1) непосредственно вводят (впрыскивают) рабочие стандартные растворы (5.2.2).

2) вводят экстракты водных стандартных растворов (5.2.3) (обогащенные).

Данные, полученные из 1), сравнивают с данными из 2) для расчета степени извлечения каждого определяемого компонента (5.2.4).

b) Этап 2: повторная калибровка

Повторную калибровку выполняют, используя два рабочих стандартных раствора (5.2.2) (около 20 % и 80 % рабочего диапазона соответственно), с каждой партией проб для анализа (5.2.5).

Примечание – Допускается использовать экстракты водных стандартных растворов (5.2.3) для повторной калибровки, если данные экстракты являются стабильными (менее одной недели для органических азотных и фосфорных соединений).

c) Этап 3: оценка данных

1) Если повторную калибровку партии осуществляют с использованием рабочих стандартных растворов (5.2.2), то полученные результаты должны быть скорректированы с учетом средней степени извлечения, используя расчет (6.2.1);

2) Если повторную калибровку партии осуществляют с экстрактами водных стандартных растворов (5.2.3), то полученные результаты напрямую учитывают корректировку на извлечение (6.2.2);

3) Если калибровку всей методики (5.2.3) осуществляют для каждой партии проб для анализа, то полученные результаты напрямую учитывают корректировку на извлечение (6.2.2).

В таблице 2 приведено пояснение подстрочных индексов, используемых в формулах.

Таблица 2 – Пояснение подстрочных индексов, используемых в формулах

Индекс	Значение
i	Идентификация определяемого компонента
e	Этап калибровки
g	Вся методика
l	Идентификация внутреннего стандартного раствора
j	Текущая нумерация пар значений

5.2.2 Калибровка с использованием рабочих стандартных растворов (не применяя всю методику)

В газовый хроматограф вводят рабочие стандартные растворы объемом от 1 до 10 мкл (3.2.8).

Сигналы газового хроматографа измеряют для каждого вещества (высоту пиков, или площади пиков, или интегрированные единицы площади соответственно).

Для графического представления калибровочной кривой наносят соответствующие измеренные значения y_{ie} на оси ординат напротив соответствующих массовых концентраций ρ_{ie} вещества i на оси абсцисс.

Полученные таким образом серии измеренных значений используют для установления следующей линейно-регрессионной функции:

$$y_{ie} = m_i \cdot \rho_{ie} + b_i, \quad (1)$$

где y_{ie} – (зависимая переменная) измеренный выходной сигнал вещества i в зависимости от ρ_{ie}; зависит от вычислений, например площади пика;

ρ_{ie} – (независимая переменная) массовая концентрация вещества i (внешний стандартный раствор) в рабочем стандартном растворе, мкг/л;

m_i – наклон калибровочной кривой вещества i; зависит от вычислений, например площади пика × (л/мкг);

b_i – отрезок калибровочной кривой на оси ординат; зависит от вычислений, например площади пика. Как правило, данный отрезок очень мал.

Рабочий диапазон концентраций должен быть выбран в линейной области калибровочной кривой.

5.2.3 Калибровка методики с использованием экстрактов водных стандартных растворов

Для калибровки всей методики готовят водные растворы определяемых соединений в отдельном диапазоне концентраций в пределах линейного динамического диапазона детектора следующим образом:

a) Подготовка экстрактов водных стандартных растворов

Не менее пяти экстрактов водных стандартных растворов, охватывающих диапазон от 0,02 до 0,5 мкг/л, готовят путем добавления к воде (3.2.1) различных объемов промежуточных стандартных растворов (3.2.7).

Для измерений холостой пробы добавляют в одну бутылку с водой (3.2.1) такое же количество раствора, которое используется для приготовления экстрактов водных стандартных растворов.

Используют такие количества, чтобы объем добавленного растворителя по возможности был минимальным (от 0,1 до 1 мл растворителя на литр воды), чтобы минимизировать какое-либо воздействие на равновесие разделения.

Экстракты водных стандартных растворов готовят, как правило, в день их использования.

b) Подготовка калибровочной кривой

Водные растворы экстрагируют и концентрируют в соответствии с 3.5.3 и 3.5.4.

В газовый хроматограф вводят экстракты раствора холостой пробы объемом от 1 до 10 мкл и не менее пяти экстрактов водных стандартных растворов с концентрациями ρ_{ieg} в порядке возрастания.

Измеряют пики y_{ieg} данных растворов.

Регрессионную функцию рассчитывают для каждого вещества, используя пары значений y_{ieg} и ρ_{ieg}:

$$y_{ieg} = m_{ig} \cdot \rho_{ieg} + b_{ig}, \quad (2)$$

где y_{ieg} – (зависимая переменная) измеренный выходной сигнал вещества i во время калибровки в зависимости от ρ_{ie}; зависит от вычислений, например площади пика;

ρ_{ieg} – (независимая переменная) массовая концентрация вещества i в экстракте водного стандартного раствора, мкг/л;

m_{ig} – наклон калибровочной кривой вещества i, часто обозначаемый как f_i; зависит от вычислений, например площади пика × (л/мкг);

b_{ig} – отрезок, отсекаемый на оси ординат калибровочной кривой, зависит от вычислений, например площади пика.

Строят график зависимости, где по оси ординат откладывают измеренные сигналы y_{ieg}, соответствующие определенным веществам, а по оси абсцисс – массовую концентрацию ρ_{ieg} вещества i в экстракте водного стандартного раствора.

Рабочий диапазон концентраций выбирают в линейной области калибровочной кривой.

5.2.4 Расчет величины извлечения

Среднее значение извлечения A_i для вещества i определяют по формуле (3) посредством методики калибровки в соответствии с 5.2.2 и 5.2.3.

$$A_i = \frac{m_{ig}/m_i}{F_V} = \frac{m_{ig} \cdot V_E \cdot f}{m_i \cdot V_P}, \quad (3)$$

где A_i – среднее значение извлечения для вещества i, безразмерная величина;
m_i – см. формулу (1);
m_{ig} – см. формулу (2);
F_V – отношение объема растворителя для экстракции к объему пробы.

Коэффициент F_V рассчитывают с учетом объема пробы, объема растворителя для экстракции, коэффициентов разбавления (если применимо) по следующей формуле:

$$F_V = \frac{V_E \cdot f}{V_P}, \quad (4)$$

где V_E – объем растворителя для экстракции, мл;
V_P – объем пробы, мл.

Примечание – Формула (3) действительна, если b_i и b_{ig} сравнительно маленькие и если калибровка в соответствии с формулами (1) и (2) относится к тому же диапазону концентраций (калибровка на основе рабочих стандартных растворов (5.2.2) и экстрактов водных стандартных растворов (5.2.3), например сравнимые значения y_{ie} и y_{ieg}.

Постоянная величина извлечения – важная предпосылка для обеспечения достаточной прецизионности и точности аналитического результата. Разброс данных значений отражает проблемы на некоторых этапах анализа.

Степень извлечения зависит от коэффициента распределения и характеристики каждого вещества, а также от рабочих условий. Извлечение выше 60 % рассматривают как «достаточное извлечение».

5.2.5 Повторная калибровка каждой партии

Для калибровки обычным методом важно работать в пределах ранее установленного линейного диапазона (5.2.2 или 5.2.3). Линейность диапазона следует регулярно проверять, особенно при анализе загрязненных проб, так как они могут влиять на детектор и, следовательно, на линейность диапазона.

Минимальное требование к повторной калибровке партии заключается во введении двух рабочих стандартных растворов (3.2.8) или двух водных стандартных растворов (5.2.3). Концентрация первого раствора должна составлять приблизительно 20 % выбранного линейного рабочего диапазона, а концентрация второго раствора – приблизительно 80 %.

Рассчитывают функцию регрессии.

Сравнивают данную линию с ранее установленной калибровочной кривой (5.2.2 или 5.2.3). Если значения находятся в диапазоне доверительных пределов ранее установленной калибровочной кривой (5.3.2 или 5.2.3), используют эту новую линию как калибровочную линию для оценки.

Если нет, проверяют систему и устанавливают полную новую калибровочную кривую.

5.3 Калибровка с использованием внутренних стандартных растворов

Процедура калибровки с использованием внутреннего стандартного раствора предполагает добавление соответствующего внутреннего стандартного раствора ко всем экстрактам и рабочим стандартным растворам (данная методика также известна как использование впрыскиваемого стандартного раствора). Время удерживания внутреннего стандартного раствора на хроматограмме не должно совпадать с временем удерживания определяемых компонентов и мешающих веществ.

Следуют методике, аналогичной калибровочной с использованием внешних стандартных растворов (5.2), за исключением того, что в каждый экстракт и рабочий стандартный раствор добавляют одинаковое количество внутреннего стандартного раствора.

Сохраняют тот же самый состав растворителя и концентрацию внутреннего стандартного раствора для рабочих стандартных растворов и экстрактов.

Оценивают сигналы газового хроматографа для каждого вещества в соответствии с концентрацией.

Относительные значения y_{ieg}/y_{leg} (площади пиков, высоты пиков или интегрированные единицы) наносят для каждого вещества i по оси ординат, а соответствующие им относительные массовые концентрации ρ_{iej}/ρ_{lej} – по оси абсцисс.

Функцию линейной регрессии определяют, используя пары значений y_{ieg}/y_{leg} и ρ_{iej}/ρ_{lej} измеренной серии по следующей формуле:

$$\frac{y_{ie}}{y_{le}} = m_{il} \cdot \frac{\rho_{ie}}{\rho_{le}} + b_{il}, \quad (5)$$

где y_{ie} – (зависимая переменная) измеренный выходной сигнал вещества i при калибровке в зависимости от ρ_{ie}; зависит от вычислений, например площади пика;

y_{le} – измеренный выходной сигнал внутреннего стандартного раствора i при калибровке в зависимости от ρ_{le}; зависит от вычислений, например площади пика;

ρ_{ie} – (независимая переменная) массовая концентрация вещества i в калибровочном растворе, мкг/л;

ρ_{le} – (независимая переменная) массовая концентрация внутреннего стандартного раствора i, мкг/л;

m_{il} – наклон калибровочной кривой из y_{ie}/y_{le} как функция отношения массовых концентраций ρ_{ie}/ρ_{le}, часто называемая коэффициентом отклика;

b_{il} – отрезок, отсекаемый на оси ординат калибровочной кривой.

6 Идентификация и расчет

6.1 Идентификация отдельных соединений

Полученную газовую хроматограмму сравнивают с хроматограммой стандартных растворов (которую проводят для партии проб) согласно выбранному методу количественного определения.

– если на хроматограмме экстракта пробы, полученной на конкретной капиллярной колонке, не появляется никаких пиков в соответствии с временем удерживания целевых компонентов, то соединение рассматривают как не обнаруженное;

– если пик появляется в соответствии с временем удерживания конкретного вещества, то присутствие требующегося соединения возможно. Идентичность данного соединения должна быть подтверждена.

Повторяют процедуру сравнения в полном объеме, используя капиллярные колонки со стационарными фазами различной полярности.

Обычно достоверность идентификации увеличивается с повышением разности в полярности применяемых колонок. Если при сравнительном изучении двух капиллярных колонок со стационарными фазами различной полярности обнаруживают наличие пиков в течение предполагаемого времени удерживания конкретного вещества, то идентичность вещества рассматривают как высоко вероятную.

Если подтверждение осуществляется посредством масс-спектрометрии и если присутствуют конкретные ионы в правильных соотношениях (как минимум 3 к 5 конкретных ионов за время удерживания), то идентичность веществ рассматривают как высоко вероятную (см. приложение С).

6.2 Расчет

6.2.1 Расчет с использованием (повторной) калибровки в соответствии с 5.2.2

Массовую концентрацию ρ_{ic} вещества i рассчитывают по формуле (6) после расчета по формуле (1) для массовой концентрации ρ_{ic}

$$\rho_{ic} = \frac{y_i - b_i}{m_i \cdot A_i}, \quad (6)$$

где ρ_{ic} – массовая концентрация вещества i в пробе воды (скорректированная средним извлечением), мкг/л;

y_i – измеренное значение вещества i в экстракте пробы воды (в условиях той же самой методики, которая применяется для калибровки и измерения пробы); зависит от вычислений, например площади пика;

m_i – наклон калибровочной кривой (5.2.2 или 5.2.5) вещества i; зависит от вычислений, например площади пика × (л/мкг);

b_i – отрезок, отсекаемый на оси ординат; зависит от вычислений, например площади пика;

A_i – среднее извлечение для конкретного вещества i.

6.2.2 Расчет с использованием калибровки в соответствии с 5.2.3

Массовую концентрацию ρ_{ig} вещества i в пробе воды рассчитывают по формуле (7) после расчета по формуле (2) для массовой концентрации ρ_{ig}

$$\rho_{ig} = \frac{y_{ig} - b_{ig}}{m_{ig}}, \quad (7)$$

где ρ_{ig} – массовая концентрация вещества i в пробе воды (скорректированная средним извлечением), мкг/л;

y_{ig} – измеренное значение вещества i в экстракте пробы воды (в условиях той же самой методики, которая применяется для калибровки и измерения пробы); зависит от вычислений, например площади пика;

m_{ig} – наклон калибровочной кривой (5.2.3 или 5.2.5) вещества i; зависит от вычислений, например площади пика × (л/мкг);

b_{ig} – отрезок, отсекаемый на оси ординат; зависит от вычислений, например площади пика.

6.2.3 Расчет с использованием внутреннего стандартного раствора в соответствии с 5.3

Массовую концентрацию ρ_i вещества i в пробе воды рассчитывают по формуле (8) после расчета по формулам (3), (4) и (5)

$$\rho_i = \frac{\left[(y_i / y_I) - b_{il}\right] \cdot \rho_I}{m_{il}} \cdot \frac{F_V}{A_i}, \quad (8)$$

где y_i – измеренное значение вещества i в пробе воды; зависит от вычислений, например площади пика;

y_I – измеренное значение внутреннего стандартного раствора i в пробе воды; зависит от вычислений, например площади пика;

ρ_i – массовая концентрация вещества i в пробе воды, мкг/л;

ρ_I – массовая концентрация внутреннего стандартного раствора i в пробе воды, мкг/л;

b_{il} – см. формулу (5);

m_{il} – см. формулу (5);

A_i – определенное среднее извлечение для вещества i;

F_V – соотношение конечного объема растворителя для экстракции к объему пробы.

6.3 Обработка результатов

При применении описанной методики метод газовой хроматографии дает один отдельный результат для каждой используемой колонки. Количественный конечный результат рассчитывают на основе двух отдельных результатов, используя следующие способы a) или b).

a) Среднее арифметическое значение находят при условии, что разница между отдельными результатами менее 10 % относительно более низкого результата.

b) Наименьшее значение в случае значительных различий выбирают при условии, что данное значение не вызвано утечкой в системе газового хроматографа. Значительные различия могут быть результатом наложения пиков. Такой результат следует записывать как измеренную величину, полученную только из отдельного разделения.

7 Выражение результатов

Массовые концентрации органических азотных и фосфорных соединений должны быть выражены в микрограммах на литр; для массовой концентрации более 0,02 мкг/л значение указывают до двух значимых цифр.

Точные данные, касающиеся твердофазной экстракции, приведены в приложении D.

8 Отчет об испытаниях

В отчете об испытаниях должна быть дана ссылка на настоящий стандарт и должна содержаться следующая информация:

a) идентификация пробы воды;

b) используемый метод (экстракция жидкость – жидкость или твердофазная экстракция со ссылкой на соответствующий раздел настоящего стандарта);

c) приготовление пробы при необходимости (регулирование pH, продолжительность задержки между отбором проб и экстракцией или между отбором проб и элюированием, фильтрацией);

d) применяемые методики экстракции, концентрирования и разделения (для экстракции жидкость − жидкость) или растворители, используемые для кондиционирования, элюирования, калибровочные растворы и методика разделения (для твердофазной экстракции) со ссылкой на соответствующие подразделы настоящего стандарта;

e) используемая функция оценки в соответствии с 6.2;

f) выражение результатов в соответствии с разделом 7;

g) любые отклонения от настоящего метода и любые факторы, которые могут повлиять на результаты.

Приложение А
(справочное)

Пределы обнаружения отдельных органических азотных и фосфорных соединений

Пределы обнаружения и степени извлечения некоторых органических азотных и фосфорных соединений в сточных водах в соответствии с методом экстракции жидкость – жидкость (раздел 3) приведены в таблице А.1.

Данные значения приведены для информации, так как они зависят от конкретной практики, типов сточных вод и оборудования.

Таблица А.1 – Пределы обнаружения (метод экстракции жидкость – жидкость)

Соединение	Пределы обнаружения, мкг/л	Степень извлечения, %
Атразин	0,5	91
Фенпропилорф	1,0	94
Диметоат	0,1	83
Винклозолин	1,0	89
Метолахлор	0,5	83
Изохлоридазон	0,5	100
Метазахлор	0,5	98
Симазин	0,5	90

Пределы обнаружения некоторых органических азотных и фосфорных соединений в питьевых, подземных и поверхностных водах в соответствии с методом твердофазной экстракции (раздел 4) приведены в таблице А.2.

Таблица А.2 – Пределы обнаружения (метод твердофазной экстракции)

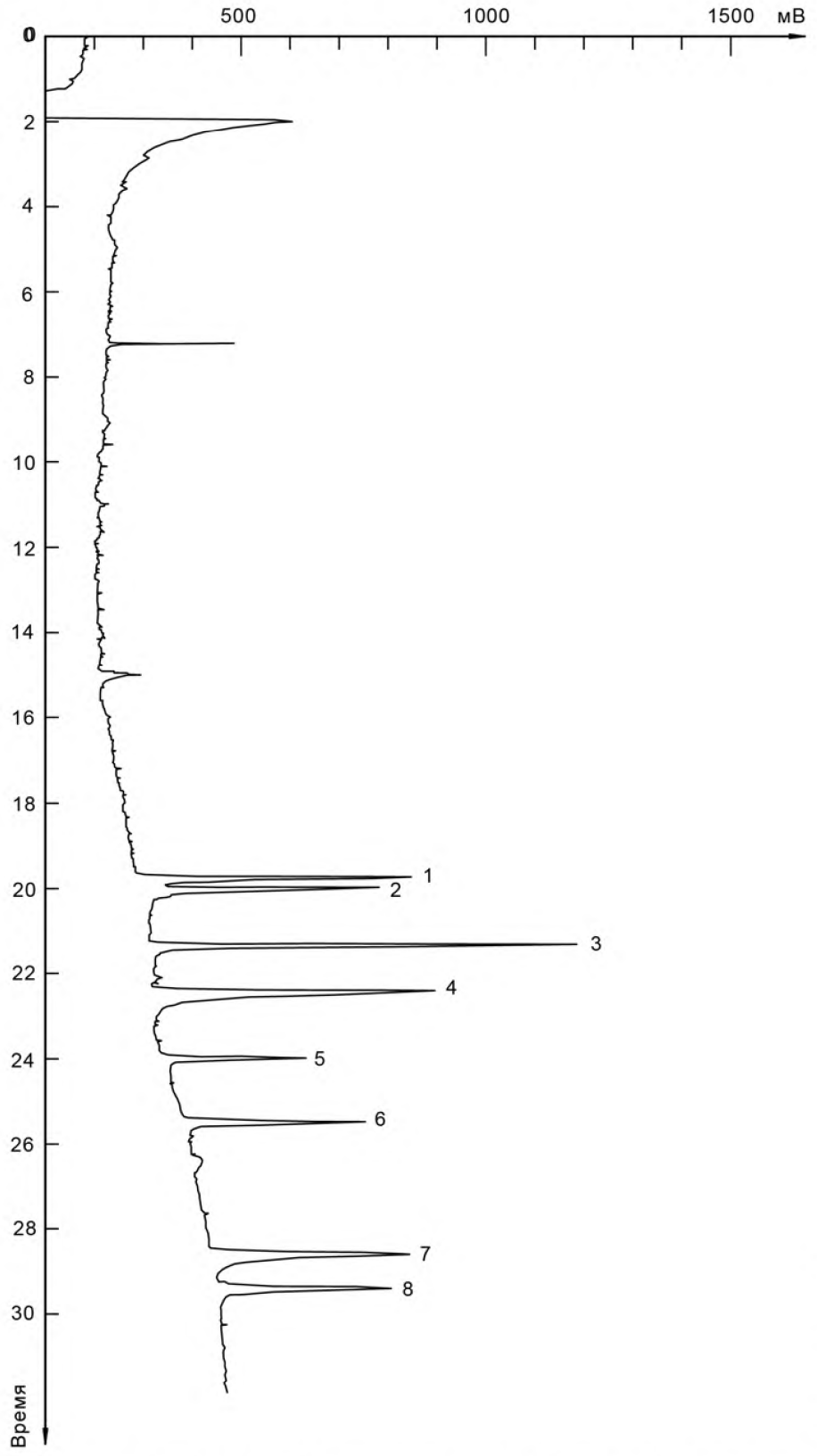
Соединение	Пределы обнаружения, мкг/л
Симазин	0,012
Атразин	0,015
Диметоат	0,024
Метолахлор	0,060
Метазахлор	0,060
Изохлоридазон	0,060
Фенпропилорф	0,059
Винклозолин	0,061

Приложение В
(справочное)

Примеры газовых хроматограмм

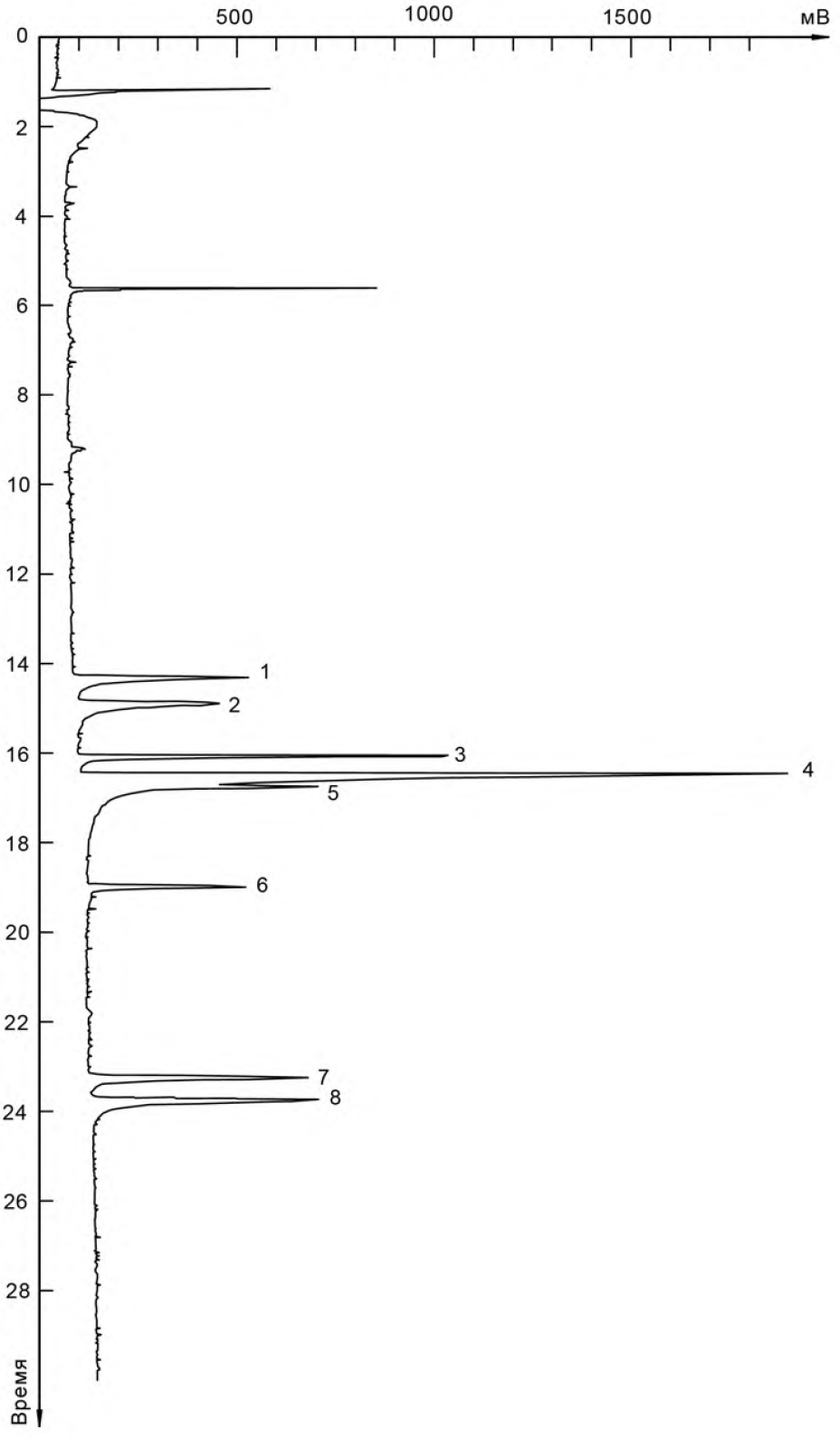
В.1 Характеристики хроматографа для получения хроматограммы, приведенной на рисунке В.1

Колонка DB 1701, длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм; толщина пленки 1 мкм.
Объем инжекции: 1,5 мкл.
Инжектор: разделенный 1:1, 250 °С.
Детектор: N/P, 255 °С.
Газ-носитель: Не, приблизительно 2 мл/мин.
Температурная программа: 80 °С в течение 0 мин, затем 25 °С/мин до 205 °С, держат в течение 10 мин, затем 20 °С/мин до 240 °С, держат в течение 7 мин, затем 20 °С/мин до 255 °С, держат в течение 14 мин.



Идентификация пиков
1 – атразин;
2 – симазин;
3 – фенпропиморф;
4 – диаметоат;
5 – винклозолин;
6 – метолахлор;
7 – изохлоридазон;
8 – метазахлор

Рисунок В.1 – Пример газовой хроматограммы смеси органических азотных и фосфорных соединений (от 1 до 4 мкг/л в результате выходного сигнала детектора)



Идентификация пиков
1 – атразин;
2 – симазин;
3 – фенпропиморф;
4 – диаметоат;
5 – винклозолин;
6 – метолахлор;
7 – метазахлор;
8 – изохлоридазон

Рисунок В.2 – Пример газовой хроматограммы смеси органических азотных и фосфорных соединений (от 1 до 4 мкг/л в результате выходного сигнала детектора)

B.2 Характеристики хроматографа для получения хроматограммы, приведенной на рисунке B.2

Колонка DB 608, длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм; толщина пленки 0,5 мкм.
Объем инжекции: 1,5 мкл.
Инжектор: разделенный 1:1, 250 °С.
Детектор: N/P, 255 °С.
Газ-носитель: He, приблизительно 2 мл/мин.
Программа температуры: 80 °С в течение 0 мин (температура пуска), затем 25 °С/мин до 205 °С, выдерживают в течение 10 мин, затем 20 °С/мин до 240 °С, выдерживают в течение 7 мин, затем 20 °С/мин до 255 °С, выдерживают в течение 14 мин.

Приложение С
(справочное)

Характерные ионы для масс-спектрометрии

В таблице С.1 приведены массовые числа для фрагментов молекул.

Таблица С.1 – Массовые числа ионных фрагментов типичных соединений

Соединение	Массовое число ионного фрагмента		
Атразин	200	215	217
Цианазин	225	240	172
Метазахлор	133	209	81
Паратион (этил)	201[a)]	109	
Пендиметалин	252	261	162
Пропазин	214	229	172
Себутилазин	200	202	229
Симазин	201	186	173
Тербутилазин	214	229	173
Трифлуралин	306	264	335
Винклозолин	285	212	198

[a)] Базовые пики подчеркнуты.

Приложение D
(справочное)

Точные данные для определенных органических азотных и фосфорных соединений (метод твердофазной экстракции)

В таблице D.1 представлены данные для питьевой воды и неочищенной воды из межлабораторного испытания, проведенного с использованием метода твердофазной экстракции в Германии в 1993 г.

Таблица D.1 – Точные данные (метод твердофазной экстракции)

Соединение	Параметр								
	l	n	n_a, %	x_{ref}, мкг/л	$\bar{x}$, мкг/л	VC_r, %	σ_r, мкг/л	VC_R, %	σ_R, мкг/л
Проба 1: питьевая вода									
Симазин	12	46	16,4	0,05	0,058	7,7	0,0044	27,3	0,0157
Атразин	13	51	0,0	0,12	0,133	7,9	0,0104	35,6	0,0472
Тербутилазин	12	44	0,0	0,06	0,064	7,2	0,0046	35,0	0,0223
Метолахлор	14	55	6,8	0,15	0,135	8,2	0,0110	30,1	0,0406
Пендиметалин	14	55	0,0	0,11	0,091	11,5	0,0105	43,1	0,0392
Проба 2: неочищенная вода									
Трифлуралин	14	53	8,6	0,26	0,296	8,9	0,0264	46,3	0,1368
Метолахлор	14	55	8,3	0,25	0,242	9,4	0,0229	20,6	
Метазахлор	14	56	0,0	0,05	0,054	12,6	0,0068	29,2	0,0158
Пендиметалин	14	55	1,8	0,11	0,097	9,9	0,0097	31,4	0,0306

l – количество лабораторий;
n – количество анализов;
n_a – процентное соотношение посторонних значений;
x_{ref} – эталонная концентрация

$\bar{x}$ – среднее значение концентрации;
σ_R – стандартное отклонение воспроизводимости;
VC_R – коэффициент изменения воспроизводимости;
σ_r – стандартное отклонение повторяемости;
VC_r – коэффициент изменения повторяемости

Ответственный за выпуск *В.Л. Гуревич*

Сдано в набор 12.01.2008. Подписано в печать 08.02.2008. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 2,56 Уч.- изд. л. 1,18 Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение
НП РУП «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
Лицензия № 02330/0133084 от 30.04.2004.
220113, г. Минск, ул. Мележа, 3.

gost.e-ecolog.ru