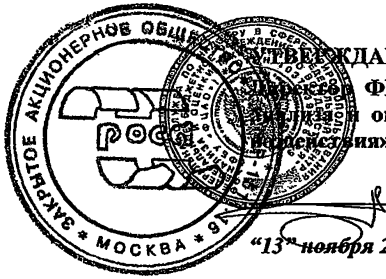
ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ



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

В.В. Новиков

"13" ноября 2015 г

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ ДОЛЕЙ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ПРОБАХ ПОЧВ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД, ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С МАСС-СЕЛЕКТИВНЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.61-09

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(издание 2015 г.)

gost.e-ecolog.ru

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику измерений массовых долей хлорорганических пестицидов (далее – ХОП) и полихлорированных бифенилов (далее – ПХБ) в пробах почв, донных отложений, осадков сточных вод и отходов производства и потребления газохроматографическим методом с использованием масс-селективного детектора.

Перечень определяемых веществ представлен в таблице 1.

Диапазоны измерений определяемых веществ приведены в таблице 2.

Продолжительность анализа серии из 6 проб – не менее 9 ч, одной пробы – 3 ч.

Блок-схема проведения анализа приведена в приложении А.

Т а б л и ц а 1 – Перечень определяемых веществ

Хлорорганические пестициды (ХОП)	Полихлорированные бифенилы (ПХБ)
Альдрин	ПХБ-28 (2,4,4′-трихлорбифенил)
альфа-ГХЦГ (альфа-гексахлорциклогексан)	ПХБ-52 (2,2′5,5′-тетрахлорбифенил)
бета-ГХЦГ (бета-гексахлорциклогексан)	ПХБ-77 (3,3′,4,4′-тетрахлорбифенил)
гамма-ГХЦГ (линдан) (гамма-гексахлорциклогексан)	ПХБ-81 (3,4,4′,5-тетрахлорбифенил)
Гексахлорбензол	ПХБ-101 (2,2′,4,5,5′-пентахлорбифенил)
Гептахлор	ПХБ-118 (2,3′,4,4′,5-пентахлорбифенил)
4,4′-ДДД	ПХБ-126 (3,3′,4,4′,5-пентахлорбифенил)
4,4′-ДДЕ (ДДЭ)	ПХБ-138 (2,2',3,4,4′,5'-гексахлорбифенил)
2,4′-ДДТ	ПХБ-153 (2,2',4,4′,5,5'-гексахлорбифенил)
4,4′-ДДТ	ПХБ-169 (3,3',4,4′,5,5'-гексахлорбифенил)
Дильдрин (Диэльдрин)	ПХБ-180 (2,2',3,4,4′,5,5'-гептахлорбифенил)
Метоксихлор	
Эльдрин (Эндрин)	
Вещества-свидетели	
Свидетель №1	ПХБ-29 (2,4,5-трихлорбифенил)
Свидетель №2	ПХБ-166 (2,3,4,4′,5,6-гексахлорбифенил)

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-90 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 17.1.5.01-80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность.

ГОСТ 17.4.3.01-83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб.

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

ГОСТ 83-79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия.

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 4201-79 Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат натрия). Технические условия.

ГОСТ 5556-81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

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

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

ГОСТ 14262–78 Кислота серная особой чистоты. 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 Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

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 на практике.

ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2-03 Методические рекомендации. Отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов промышленных сточных вод, отходов производства и потребления.

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

Наименования определяемых веществ, диапазоны измерений, млн$^{-1}$	**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), $\pm\delta$,%
Хлорорганические пестициды (ХОП)			
Альдрин			
От 0,001 по 0,05 включ.	14	29	58
Св. 0,05 до 0,5 включ.	13	23	46
Альфа-ГХЦГ			
От 0,001 по 0,05 включ.	14	28	56
Св. 0,05 по 0,5 включ.	13	24	48
Бета-ГХЦГ			
От 0,001 по 0,05 включ.	10	28	56
Св. 0,05 по 0,5 включ.	10	24	48
Гамма-ГХЦГ			
От 0,001 по 0,05 включ.	16	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	13	24	48
Гексахлорбензол			
От 0,001 по 0,05 включ.	20	30	60
Св. 0,05 по 0,5 включ.	20	23	46
Гептахлор			
От 0,001 по 0,05 включ.	14	30	60
Св. 0,05 по 0,5 включ.	14	24	48

Наименования определяемых веществ, диапазоны измерений, млн$^{-1}$	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), ±δ,%
ДДД			
От 0,001 по 0,05 включ.	15	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	11	24	48
ДДЕ (ДДЭ)			
От 0,001 по 0,05 включ.	15	28	56
Св. 0,05 по 0,5 включ.	11	24	48
2,4′-ДДТ			
От 0,001 по 0,05 включ.	15	28	56
Св. 0,05 по 0,5 включ.	8	24	48
4,4′-ДДТ			
От 0,001 по 0,05 включ.	17	30	60
Св. 0,05 по 0,5 включ.	11	23	46
Дильдрин (Диэльдрин)			
От 0,001 по 0,05 включ.	19	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	12	23	46
Метоксихлор			
От 0,001 по 0,05 включ.	15	28	56
Св. 0,05 по 2 включ.	15	23	46
Эльдрин (Эндрин)			
От 0,001 по 0,05 включ.	16	30	60
Св. 0,05 по 0,5 включ.	9	23	46
Полихлорированные бифенилы (ПХБ)			
ПХБ-28			
От 0,001 по 0,05 включ.	19	30	60
Св. 0,05 по 0,5 включ.	12	23	46
ПХБ-52			
От 0,001 по 0,05 включ.	16	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	16	23	46
ПХБ-77			
От 0,001 по 0,05 включ.	16	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	8	23	46
ПХБ-81			
От 0,001 по 0,05 включ.	16	30	60
Св. 0,05 по 0,5 включ.	8	23	46
ПХБ-101			
От 0,001 по 0,05 включ.	17	30	60
Св. 0,05 по 0,5 включ.	11	25	50
ПХБ-118			
От 0,001 по 0,05 включ.	13	28	56
Св. 0,05 по 0,5 включ.	8	24	48

Наименования определяемых веществ, диапазоны измерений, млн$^{-1}$	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), $\pm\delta$,%
ПХБ-126			
От 0,001 до 0,05 включ.	19	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	12	22	44
ПХБ-138			
От 0,001 по 0,05 включ.	21	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	21	24	48
ПХБ-153			
От 0,001 по 0,05 включ.	17	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	17	23	46
ПХБ-169			
От 0,001 по 0,05 включ.	17	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	17	23	46
ПХБ-180			
От 0,001 по 0,05 включ.	10	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	10	24	48
ПХБ-29 (свидетель)			
От 0,001 по 0,05 включ.	17	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	15	24	48
ПХБ-166 (свидетель)			
От 0,001 по 0,05 включ.	18	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	9	23	46
Примечание – 1 млн$^{-1}$ соответствует 1 мг/кг			

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Определение основано на извлечении ХОП и ПХБ из твердых объектов смесью ацетона и н-гексана и концентрировании экстракта упариванием. Идентификацию индивидуальных веществ осуществляют методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием с последующим определением содержания ХОП и ПХБ по установленной градуировочной характеристике.

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

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.

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:

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

– 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 7890.

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

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

5.1.6 Пипетки градуированные вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 29227, класс точности 2.

Примечание – Допускается использовать дозаторы лабораторные по ГОСТ 28311.

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

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

5.1.9 Баня ультразвуковая, например, “Branson 3510” фирмы “Branson Ultrasonics B.V.”, Нидерланды.

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

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

5.1.12 Компьютер персональный, позволяющий работать с программным обеспечением для управления хромато-масс-спектрометрической системой, сбора информации и обработки хромато-

грамм, например, с программой «ChemStation» фирмы «Agilent Technologies» (США).

5.1.13 Принтер любой модели.

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

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

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

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

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

5.1.19 Колбы конические вместимостью 50 и 100 $см^3$ с притертыми пробками по ГОСТ 25336.

5.1.20 Ступки и пестики фарфоровые по ГОСТ 9147.

5.1.21 Стаканы химические вместимостью 25 $см^3$ по ГОСТ 25336

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

5.1.23 Флаконы из стекла или полимерного материала для отбора и хранения проб вместимостью не менее 100 $см^3$, герметично закрывающиеся завинчивающимися крышками и снабженные прокладками из инертного материала.

5.1.24 Чашки выпарительные фарфоровые 1 – 4 по ГОСТ 9147.

5.1.25 Штатив лабораторный.

5.2 Реактивы и материалы

5.2.1 Ацетон, ос.ч. по ГОСТ 2603.

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

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

5.2.4 н-Гексан, х.ч. по ТУ 6-09-3375.

5.2.5 Метанол, х.ч. по ГОСТ 6995.

5.2.6 Кислота серная, ос.ч. по ГОСТ 14262.

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

5.2.8 Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат натрия), ч.д.а. по ГОСТ 4201 или натрий карбонат, х.ч. по ГОСТ 83.

5.2.9 Почва (проба почвы) для приготовления образцов для контроля и для определения поправочного коэффициента, учитывающего потери при пробоподготовке.

5.2.10 Бумага индикаторная универсальная, позволяющая измерять значение pH в диапазоне от 1 до 12 ед. pH с шагом 1 ед. pH, например, по ТУ 6-09-1181.

5.2.11 Бумага или калька.

5.2.12 Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556.

5.3 Стандартные образцы, вещества гарантированной чистоты и аттестованные растворы

Стандартные образцы (далее – СО) или вещества гарантированной чистоты – ХОП и ПХБ, перечисленные в таблице 1, с содержанием основного вещества не менее 98 % или аттестованные растворы с относительной погрешностью не более 4 %, например, фирм «Supelco» (США), «ChemService» (США), «Dr. Ehrenstorfer» (Германия) или любой другой.

Примечания –

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки. Испытательное оборудование должно быть аттестовано в установленные сроки.

3 Допускается использование другого оборудования, материалов и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками, не хуже, чем у вышеуказанных.

6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

6.1 При выполнении измерений 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.

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 специальное среднее 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
напряжение в сети	(220 ± 22) В.

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1 Отбор проб осуществляют в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02, ГОСТ 17.4.3.01, ГОСТ 17.1.5.01 и рекомендациями ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2-03 в стеклянные флаконы с плотно закрывающимися крышками. Масса отбираемой пробы должна быть не менее 100 г.

9.2 Отобранные пробы хранят в закрытых флаконах при температуре (2 – 10) °С не более 14 дней.

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

- цель анализа;
- место, дата, время отбора;
- шифр пробы;
- должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка оборудования и условия проведения измерений

Согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения хромато-масс-спектрометра создают метод анализа с использованием абсолютной градуировки. Масс-селективный детектор (МСД), 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.

Рекомендуемые параметры газохроматографического анализа:

Система ввода пробы	без деления потока
Дозируемый объем пробы	(0,001 – 0,002) $см^3$
Расход газа-носителя (гелия)	1 $см^3$/мин

Режим программирования температуры термостата колонок:

100 °С в течение 4 мин,
нагрев до 310 °С со скоростью 7 °С/мин,
изотерма 310 °С в течение 2 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	280 °С

Рекомендуемые параметры испарителя:

Температура испарителя без программирования 250 °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, используемой хроматографической колонки и оснащения хромато-масс-спектрометрической системы.

10.2 Подготовка аппаратуры и хроматографической колонки

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

Новую 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 Приготовление 1 % раствора гидрокарбоната натрия

В мерную колбу вместимостью 100 см^3, содержащую (40 – 60) см^3 дистиллированной воды, помещают (1,0 ± 0,2) г кристаллического гидрокарбоната натрия, перемешивают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор хранят при комнатной температуре не более 3 месяцев.

10.3.2 Градуировочные растворы ХОП и ПХБ

Основные градуировочные растворы ХОП в н-гексане с массовой концентрацией каждого вещества 1 мг/см^3 готовят весовым способом с использованием СО и веществ гарантированной чистоты, или используют аттестованные растворы (5.3).

Промежуточный градуировочный раствор смеси ХОП с массовой концентрацией 0,005 мг/см^3 каждого ХОП 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.

Основные градуировочные растворы ПХБ в н-гексане с массовой концентрацией каждого вещества 1 мг/см^3 готовят весовым способом с использованием СО и веществ гарантированной чистоты, или используют аттестованные растворы (5.3).

Промежуточный градуировочный раствор смеси ПХБ с массовой концентрацией 0,005 мг/см^3 каждого ПХБ готовят путем разведения основных градуировочных растворов. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3 по-

следовательно микрошприцем вносят по 0,05 $см^3$ основных градуировочных растворов ПХБ и доводят объем раствора до метки н-гексаном.

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 температуре окружающей среды рабочего помещения не менее 20 минут.

Градуировочные растворы ХОП или ПХБ готовят из промежуточных градуировочных растворов ХОП или 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 C_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 вместо отобранного 0,20 $см^3$ промежуточного раствора ХОП или ПХБ 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.

Т а б л и ц а 3 – Приготовление градуировочных растворов ХОП или ПХБ

Наименование градуировочного раствора	Массовая концентрация вещества в градуировочном растворе, $мг/см^3$	Градуировочный 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	C_1	0,0050	1,0	0	1,0
C_2	0,0025	C_1	0,0050	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	0,0010	0,10	0,90	
C_6	0,00005			0,050	0,95	
C_7	0,000025			0,025	0,975	
C_8	0,000010			0,010	0,99	
C_9	0,000005	C_5	0,0001	0,050	0,95	

Примечание – Допускается:

- использовать в качестве основных и промежуточных градуировочных растворов ХОП и ПХБ готовые аттестованные растворы с иными массовыми концентрациями.
- готовить градуировочные растворы с другой массовой концентрацией в другом объеме в указанном диапазоне;

- готовить промежуточные и градуировочные растворы ХОП и ПХБ все вместе, или по подгруппам, или каждое вещество раздельно при использовании их в дальнейшем для установления градуировочных характеристик.

10.3.3 Градуировочные растворы свидетелей ПХБ-29 и ПХБ-166

В качестве основного градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 в н-гексане используют готовые аттестованные растворы ПХБ-29 и/или ПХБ-166 (5.3).

Промежуточный градуировочный раствор ПХБ-29 или ПХБ-166, или смеси ПХБ-29 и ПХБ-166 с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3 готовят путем разведения основных градуировочных растворов (с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3) н-гексаном. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3 микрошприцем вносят 1,0 см^3 свидетеля или по 1,0 см^3 каждого свидетеля и доводят объем раствора до метки растворителем.

Основной и промежуточный градуировочные растворы 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.

Градуировочные растворы ПХБ-29 или ПХБ-166, или их смеси с массовыми концентрациями 0,001; 0,0005 и 0,0001 мг/см^3 готовят из промежуточного раствора путем разбавления н-гексаном.

Рекомендуемый порядок приготовления градуировочных растворов свидетеля (свидетелей) представлен в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Приготовление градуировочных растворов свидетелей ПХБ-29 и ПХБ-166 или их смеси

Номер р-ра	Массовая концентрация свидетеля (свидетелей) в градуировочном растворе, мг/см^3	Градуировочный раствор свидетеля (свидетелей), используемый для разведения		Объем растворителя, см^3	Общий объем градуировочного раствора, см^3
		Массовая концентрация, мг/см^3	Добавляемый объем, см^3		
1	0,0010	0,01	0,100	0,90	1,0
2	0,0005		0,050	0,95	
3	0,0001		0,010	0,99	

Примечание – Допускается:

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

Градуировочные растворы свидетеля (свидетелей) хранят во флаконах, герметично закрытых пробками с прокладками из инертного материала, в морозильной камере холодильника при температуре минус (12 – 24) °С не бо-

лее 3 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

10.3.4 Рабочий раствор свидетеля ПХБ-29 или ПХБ-166, или их смеси

Для контроля полноты извлечения определяемых веществ на различных стадиях подготовки пробы рекомендуется использовать в качестве свидетелей ХОП и ПХБ, которые не встречаются в твердых объектах, например, ПХБ-29 или ПХБ-166, или дейтерированные ХОП и ПХБ. Свидетели добавляют в каждую пробу перед пробоподготовкой (10.7), а также используют для проверки стабильности градуировочной характеристики по 10.5.

В качестве основных градуировочных растворов с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 в н-гексане используют готовые аттестованные растворы ПХБ-29 и/или ПХБ-166 (5.3).

Рабочий раствор ПХБ-29 или ПХБ-166, или их смеси с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3 готовят путем разведения основных градуировочных растворов (с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3) ацетоном или метанолом. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3 микрошприцем вносят 1,0 см^3 свидетеля или по 1,0 см^3 каждого свидетеля и доводят объем раствора до метки растворителем. Раствор добавляют в каждую пробу перед пробоподготовкой (10.7).

Рабочий раствор свидетелей хранят во флаконе, герметично закрытом пробкой с прокладкой из инертного материала, в морозильной камере холодильника при температуре минус (12 – 24) °С не более 6 месяцев. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

10.4 Установление градуировочных характеристик

Градуировочные характеристики устанавливают с помощью программного обеспечения хроматографа с масс-селективным детектором, выбирая режим измерения факторов отклика по методу абсолютной градуировки.

В хроматограф вводят растворы всех определяемых ХОП, ПХБ и свидетеля (свидетелей) в порядке возрастания их массовых концентраций. Для установления градуировочных характеристик определяемых веществ ХОП и ПХБ используют не менее четырех градуировочных растворов и свидетеля (свидетелей) – не менее трех растворов. Каждый градуировочный раствор анализируют в режиме селективного детектирования 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 ко-

эффициент 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).

Примеры масс-хроматограмм приведены в приложении В.

10.5 *Контроль стабильности градуировочной характеристики*

Проверку стабильности работы хромато-масс-спектрометрической системы проводят в день анализа серии проб по результатам хроматографирования одного из градуировочных растворов свидетелей, например, ПХБ-29 или ПХБ-166 из таблицы 4, например, с массовой концентрацией 0,0005 мг/см^3.

Допускается проводить проверку стабильности градуировочной характеристики по результатам хроматографирования одного или нескольких индивидуальных ХОП и ПХБ. При выборе перечня показателей принимают во внимание следующие факторы: частота обнаружения в реальных пробах; время удерживания (желательно: начало, середина и конец хроматограммы). Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное значение массовой концентрации свидетеля (свидетелей) или ХОП и ПХБ отличается от аттестованного 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 повторное измерение этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

При нестабильности градуировочной 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

Поправочный коэффициент зависит от структуры анализируемого твердого объекта, поэтому для контроля полноты извлечения рекомендуется в каждую пробу добавлять одно и то же количество свидетеля (свидетелей).

В качестве свидетелей используют ПХБ-29 или ПХБ-166 или другие ХОП и ПХБ, не встречающиеся в природе.

При отсутствии свидетеля (свидетелей) допускается устанавливать поправочные коэффициенты непосредственно по каждому индивидуальному ХОП и ПХБ и в дальнейшем использовать их при обработке результатов измерений. В этом случае поправочный коэффициент необходимо будет устанавливать для каждого типа почвы. Процедура установки поправочных коэффициентов приведена в приложении Б.

Поправочные коэффициенты обязательно устанавливают при внедрении методики и используют их при обработке результатов измерений (12).

10.7 Подготовка пробы

Отобранную пробу (без предварительного подсушивания) высыпают на бумагу и удаляют механические включения (неразложившиеся корни, растительные остатки, камни и др.), затем растирают, при необходимости, в фарфоровой ступке и перемешивают. Далее пробу рассыпают на другом листе бумаги или кальки ровным слоем и делят по диагонали на четыре треугольника (метод квартования), из которых два противоположных удаляют, а из двух оставшихся образуют усредненную пробу, из которой отбирают образцы для хроматографического анализа и для определения влажности.

Пробы твердого объекта массой (10,0 ± 0,5) г помещают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 $см^3$. К навеске добавляют 0,050 $см^3$ рабочего раствора свидетеля (свидетелей) с массовой концентрацией 0,01 мг/$см^3$ в ацетоне или в метаноле, что составляет 0,0005 мг свидетеля на 10 г пробы – 0,05 $млн^{-1}$ (0,05 мг/кг), закрывают пробкой, встряхивают и оставляют в покое на (30 – 60) мин. Далее приливают 10 $см^3$ ацетона и 10 $см^3$ н-гексана, закрывают пробкой и помещают в ультразвуковую баню на 30 мин. После разделения слоев (~5 мин) образовавшуюся сверху жидкую фазу переливают в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, пробу и посуду обмывают (5 – 10) $см^3$ н-гексана, присоединяют смыв к экстракту в делительной воронке и добавляют в эту воронку примерно 20 $см^3$ дистиллированной воды и перемешивают в течение 10 минут. Делительную воронку устанавливают в кольцо штатива и оставляют в покое до разделения фаз (~10 мин).

Нижний водный слой отбрасывают и добавляют (6 – 8) $см^3$ концентрированной серной кислоты. Смесь осторожно перемешивают (но не встряхивают), периодически открывая пробку, и оставляют в покое для разделения слоев на 5 – 10 мин. Затем слой, содержащий серную кислоту (нижний) сливают, а к органическому слою приливают еще (6 – 8) $см^3$ кислоты. Очистку гексанового слоя концентрированной серной кислотой проводят до тех пор, пока слой, содержащий серную кислоту не будет прозрачным.

Очищенный экстракт промывают сначала дистиллированной водой (10 – 15) $см^3$, затем раствором гидрокарбоната натрия (8 – 10) $см^3$ и снова дистиллированной водой (10 – 15) $см^3$ до нейтральной реакции промывных вод (значение pH промывных вод определяют с помощью универсальной индикаторной

бумаги). Очищенный и промытый н-гексановый экстракт фильтруют через натрий сернокислый (5 – 7) г и собирают в колбу вместимостью 50 $см^3$. Натрий сернокислый промывают 2 раза н-гексаном порциями по 2 $см^3$, смыв присоединяют к экстракту.

Очищенный и осушенный экстракт упаривают на песчаной бане при температуре (65 ± 10) °С в токе воздуха до объема ~3 $см^3$, переносят в мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$. Измерение температуры песчаной бани проводится термометром (5.1.2) в соответствии с порядком, установленным в лаборатории, а также после замены песка или проведения ремонта.

Колбу из-под экстракта обмывают (1 – 2) $см^3$ н-гексана, смыв добавляют в ту же пробирку и упаривают до конечного объема 1 $см^3$ на песчаной бане при температуре (65 ± 10) °С в токе воздуха до объема 1 $см^3$. Затем экстракт помещают во флакон вместимостью (1,5 – 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 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Выполнение измерений на хромато-масс-спектрометре

При работе с масс-селективным детектором измерения 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 полу-

чен 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 случае присутствия пика мешающего соединения с близким временем удерживания во избежание ошибки рекомендуется проводить градуировку и расчет по подтверждающим характеристическим ионам.

Т а б л и ц а 5 – Масс-спектрометрические характеристики ХОП и ПХБ

Наименование определяемого вещества	Массовые числа ионов, а.е.м.	
	Основной ион	Подтверждающие ионы
альфа-ГХЦГ	181	219; 183
Гексахлорбензол	284	286; 249
бета-ГХЦГ	181	183; 219
гамма-ГХЦГ (линдан)	181	183; 219
ПХБ-29 (свидетель)	256	258; 186
ПХБ-28	256	258; 186
Гептахлор	272	100; 274
ПХБ-52	292	220; 290
Альдрин	66	263; 261
ПХБ-101	326	328; 324
4,4′-ДДЕ (ДДЭ)	246	318; 248
ПХБ-81	292	220; 290
Дильдрин (Диэльдрин)	79	263; 277
ПХБ-77	292	220; 290
Эльдрин (Эндрин)	263	81; 82
4,4′-ДДД	235	165; 237
2,4′-ДДТ	235	165; 237
ПХБ-118	326	328; 324
ПХБ-153	360	362; 358
4,4′-ДДТ	235	165; 199
ПХБ-138	360	362; 358
ПХБ-126	326	328; 324

Наименование определяемого вещества	Массовые числа ионов, а.е.м.	
	Основной ион	Подтверждающие ионы
ПХБ-166 (свидетель)	360	362; 358
Метоксихлор	227	152; 228
ПХБ-180	394	396; 324
ПХБ-169	360	362; 358

Примечания –

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

2 Определяемые вещества приведены в таблице 5 в порядке возрастания времен удерживания.

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.

11.2 Определение влажности пробы

Выпарительные фарфоровые чашки предварительно высушивают в сушильном шкафу при температуре (105 – 110) °С до постоянной массы и взвешивают с точностью до 0,1 г. Навеску тщательно перемешанной и отобранной методом квартования пробы (15 – 20) г, взвешенную с точностью до 0,1 г, помещают в фарфоровую чашку и выдерживают в сушильном шкафу при температуре (105 – 110) °С в течение 5 час. Затем чашку с навеской вынимают, охлаждают на воздухе в течение 30 мин и взвешивают. Каждое последующее взвешивание проводят после высушивания в течение 30 мин и охлаждения чашки на воздухе в течение 30 мин. Анализ считается законченным, если разность результатов двух последующих взвешиваний не превышает 0,1 г.

Примечание – Допускается определение влажности проводить с использованием анализаторов влажности.

Влажность пробы W (%) рассчитывают по формуле

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100,$$

где:

m_1 – масса чашки с навеской до высушивания, г;

m_2 – масса чашки с навеской после высушивания, г;

m – масса чашки, г.

Значение влажности образца используют при расчетах массовых долей ХОП и ПХБ в пробе.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений массовых долей ХОП и ПХБ с использованием свидетеля (свидетелей) выполняют с помощью управляющей программы в соответствии с градуировочными характеристиками с учетом концентрирования и потерь при пробоподготовке и предварительного разбавления экстракта и рассчитывают по формуле

$$X_i = \frac{S_i \cdot V_э \cdot K_р \cdot 100}{A_i \cdot K_{свi} \cdot M \cdot (100 - W)} \cdot 1000,$$

где

X_i – массовая доля определяемого *i-го* вещества в пробе, млн$^{-1}$ (мг/кг);

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

$V_э$ – объем экстракта, см^3 (по методике составляет 1 см^3);

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

$\frac{100}{100 - W}$ – пересчет результата измерения на абсолютно сухой образец;

W – влажность пробы, % (11.2);

M – масса образца, отобранного для анализа, г (по методике составляет 10 г);

$K_р$ – коэффициент разбавления, рассчитывают по формуле

$$K_р = \frac{V_{эр}}{V_{аэ}},$$

где:

$V_{эр}$ – объем разбавленного экстракта, см^3;

$V_{аэ}$ – объем аликвоты экстракта, взятый для разбавления, см^3.

При разработке методики было установлено, что поправочные коэффициенты индивидуальных ХОП и ПХБ сопоставимы (±5 %) с поправочными коэффициентами свидетелей ПХБ-29 и ПХБ-166. Поэтому при выполнении анализа каждой пробы поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке, устанавливают по свидетелю (свидетелей), добавленному в эту пробу, и рассчитывают по формуле

$$K_{свi} = \frac{X_{свi}}{C_{свi}},$$

где:

$K_{свi}$– поправочный коэффициент *i-го* свидетеля, учитывающий потери при пробоподготовке анализируемой пробы;

$C_{свi}$ – аттестованное значение массовой доли *i-го* свидетеля в пробе, млн$^{-1}$ (мг/кг);

$X_{свi}$ – измеренное значение массовой доли *i-го* свидетеля в пробе, млн$^{-1}$ (мг/кг).

$$X_{свi} = \frac{S_{свi} \cdot V_э}{A_{свi} \cdot M} \cdot 1000,$$

где:

$S_{свi}$ – площадь пика *i-го* свидетеля в экстракте, мВ·с;

$A_{свi}$ – относительный градуировочный коэффициент *i-го* свидетеля, мВ·с·см^3/мг.

Примечание – В соответствии с примечанием к пункту 10.4 допускается при обработке результатов вместо площади пика основного иона (S_i)использовать высоту (h_i) этого пика.

При поступлении отдельных проб твердых объектов по каждой пробе проводят два параллельных определения. За результат измерения массовой доли принимают среднее арифметическое значение результатов параллельных определений X_1 и X_2 в двух параллельных пробах твердого объекта при выполнении условия согласно 14.1.

Если это условие не выполняется, то проводят повторное измерение и проверку приемлемости результатов измерения, полученных в условиях повторяемости согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

При поступлении партии однотипных проб (5 и более) по каждой пробе проводят одно измерение. За результат измерений принимают результат единичного определения. Для проверки приемлемости результатов измерений отбирают каждую пятую пробу, если проб меньше десяти, и каждую десятую пробу, если проб больше десяти и проводят для них два параллельных определения.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений в протоколах анализов рекомендуется представлять в виде:

$$X_i \pm \Delta_i, \text{ млн}^{-1} \text{ (мг/кг)}, (P=0,95),$$

где $\Delta_i = 0,01 \cdot \delta_i \cdot X_i$ - значение характеристики абсолютной погрешности, млн$^{-1}$ (мг/кг).

δ_i – значение показателя точности, % (таблица 2).

Результаты измерений массовой доли ХОП и ПХБ при занесении в протокол анализа округляют с точностью до:

от 0,001 по 0,01 млн$^{-1}$	– 0,0001 млн$^{-1}$ (мг/кг)
свыше 0,01 по 0,1млн$^{-1}$	– 0,001 млн$^{-1}$ (мг/кг)
свыше 0,1 млн$^{-1}$	– 0,01 млн$^{-1}$ (мг/кг)

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1 При получении двух результатов измерений (X_1, X_2) в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результаты измерений считают приемлемыми при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \le r$$

Значения пределов повторяемости (r) приведены в таблице 6.

При выполнении условия по п.14.1 приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее арифметическое значение. При превышении предела повторяемости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14.2 При получении результатов измерений в двух лабораториях ($X_{лаб1}$, $X_{лаб2}$) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результаты измерений считают приемлемыми (согласующимися) при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{лаб1} - X_{лаб2}|}{X_{лаб1} + X_{лаб2}} \le R$$

Значения пределов воспроизводимости (R) приведены в таблице 6.

При выполнении условия по п.14.2 приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее арифметическое значение. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы 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, млн$^{-1}$	**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, %**
Хлорорганические пестициды		
Альдрин		
от 0,001 до 0,05 вкл.	39	81
св. 0,05 до 0,5 вкл.	36	64
Альфа-ГХЦГ		
от 0,001 до 0,05 вкл.	39	78
св. 0,05 до 0,5 вкл.	36	67
Бета-ГХЦГ		
от 0,001 до 0,05 вкл.	28	78
св. 0,05 до 0,5 вкл.	28	67
Гамма-ГХЦГ		
от 0,001 до 0,05 вкл.	45	81
св. 0,05 до 0,5 вкл.	36	67

Диапазоны измерений, млн$^{-1}$	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, %
Гексахлорбензол		
от 0,001 до 0,05 вкл.	56	84
св. 0,05 до 0,5 вкл.	56	64
Гептахлор		
от 0,001 до 0,05 вкл.	39	84
св. 0,05 до 0,5 вкл.	39	67
ДДД		
от 0,001 до 0,05 вкл.	42	81
св. 0,05 до 0,5 вкл.	31	67
ДДЕ (ДДЭ)		
от 0,001 до 0,05 вкл.	42	78
св. 0,05 до 0,5 вкл.	31	67
2,4′-ДДТ		
от 0,001 до 0,05 вкл.	42	78
св. 0,05 до 0,5 вкл.	22	67
4,4′-ДДТ		
от 0,001 до 0,05 вкл.	48	84
св. 0,05 до 0,5 вкл.	31	64
Дильдрин (Диэльдрин)		
от 0,001 до 0,05 вкл.	53	81
св. 0,05 до 0,5 вкл.	34	64
Метоксихлор		
от 0,001 до 0,05 вкл.	42	78
св. 0,05 до 2 вкл.	42	64
Эльдрин (Эндрин)		
от 0,001 до 0,05 вкл.	45	84
св. 0,05 до 0,5 вкл.	25	64
Полихлорированные бифенилы		
ПХБ-28		
от 0,001 до 0,05 вкл.	53	84
св. 0,05 до 0,5 вкл.	34	64
ПХБ-52		
от 0,001 до 0,05 вкл.	45	81
св. 0,05 до 0,5 вкл.	45	64
ПХБ-77		
от 0,001 до 0,05 вкл.	45	81
св. 0,05 до 0,5 вкл.	22	64
ПХБ-81		
от 0,001 до 0,05 вкл.	45	84
св. 0,05 до 0,5 вкл.	22	64

Диапазоны измерений, млн$^{-1}$	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, %
ПХБ-101		
от 0,001 до 0,05 вкл.	48	84
св. 0,05 до 0,5 вкл.	31	70
ПХБ-118		
от 0,001 до 0,05 вкл.	36	78
св. 0,05 до 0,5 вкл.	22	67
ПХБ-126		
от 0,001 до 0,05 вкл.	53	81
св. 0,05 до 0,5 вкл.	34	62
ПХБ-138		
от 0,001 до 0,05 вкл.	59	81
св. 0,05 до 0,5 вкл.	59	67
ПХБ-153		
от 0,001 до 0,05 вкл.	48	81
св. 0,05 до 0,5 вкл.	48	64
ПХБ-169		
от 0,001 до 0,05 вкл.	48	81
св. 0,05 до 0,5 вкл.	48	64
ПХБ-180		
от 0,001 до 0,05 вкл.	28	81
св. 0,05 до 0,5 вкл.	28	67
ПХБ-29 (свидетель)		
от 0,001 до 0,05 вкл.	48	81
св. 0,05 до 0,5 вкл.	42	67
ПХБ-166 (свидетель)		
от 0,001 до 0,05 вкл.	50	81
св. 0,05 до 0,5 вкл.	25	64
Примечание – 1 млн$^{-1}$ соответствует 1 мг/кг		

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 В случае регулярного выполнения измерений по методике рекомендуется проводить контроль стабильности результатов измерений путем контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности результатов измерений одного из свидетелей в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6) с использованием контрольных карт. Образцом для контроля является сама проба, в которую вводят определенный объем аттестованного раствора вещества-свидетеля (веществ-свидетелей). Аттестованное значение массовой доли вещества-свидетеля (веществ-свидетелей) рассчитывают по процедуре приготовления.

При отсутствии вещества-свидетеля (веществ-свидетелей) образцами для контроля являются пробы твердых объектов, анализируемых по методике, в которые вводят определенные объемы проверочных смесей ХОП и ПХБ (таблица Б1 приложения Б). Для приготовления образцов для контроля используют твердые объекты, в которых содержание массовых долей ХОП и ПХБ меньше нижней границы диапазона измерений.

Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

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

15.2 Оперативный контроль точности результатов измерений рекомендуется проводить с каждой серией проб при эпизодическом выполнении измерений, а также при возникновении необходимости подтверждения результатов измерений отдельных проб (при получении нестандартного результата измерений, результата, превышающего ПДК и т.п.).

Если измерения выполняют с добавлением вещества-свидетеля, оперативный контроль проводят путем сравнения результатов измерений массовой доли свидетеля в этих пробах с истинным значением.

В этом случае образцом для контроля является сама проба, в которую добавлено определенный объем рабочего раствора вещества-свидетеля (веществ-свидетелей). Аттестованное значение массовой доли вещества-свидетеля (веществ-свидетелей) рассчитывают по процедуре приготовления.

При отсутствии вещества-свидетеля образцами для контроля являются пробы твердых объектов, анализируемых по методике, в которые вводят определенные объемы проверочных смесей индивидуальных ХОП и ПХБ (таблица Б1 приложения Б). Для приготовления образцов для контроля используют твердые объекты, массовые доли ХОП и ПХБ в которых меньше нижней границы диапазона измерений.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры ($К_{кi}$) с нормативом контроля ($К_i$).

Результат контрольной процедуры $К_{кi}$ (млн$^{-1}$, мг/кг) рассчитывают по формуле

$$К_{кi} = |X_i - C_i|,$$

где:

X_i – результат контрольного измерения массовой доли определяемого *i*-го вещества в образце для контроля, млн$^{-1}$ (мг/кг);

C_i – аттестованное значение массовой доли определяемого *i*-го вещества в образце для контроля, млн$^{-1}$ (мг/кг).

Норматив контроля $К_i$ (млн$^{-1}$, мг/кг) рассчитывают по формуле

$$К_i = \Delta_{лi},$$

где $\Delta_{лi}$ – характеристика абсолютной погрешности, установленная в лаборатории при реализации методики измерений и соответствующая аттестованному значению определяемого вещества в образце для контроля, млн$^{-1}$ (мг/кг).

Примечание – Допускается $\Delta_{лi}$ рассчитывать по формуле $\Delta_{лi} = 0{,}84 \cdot \Delta_i$, где Δ_i – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики.

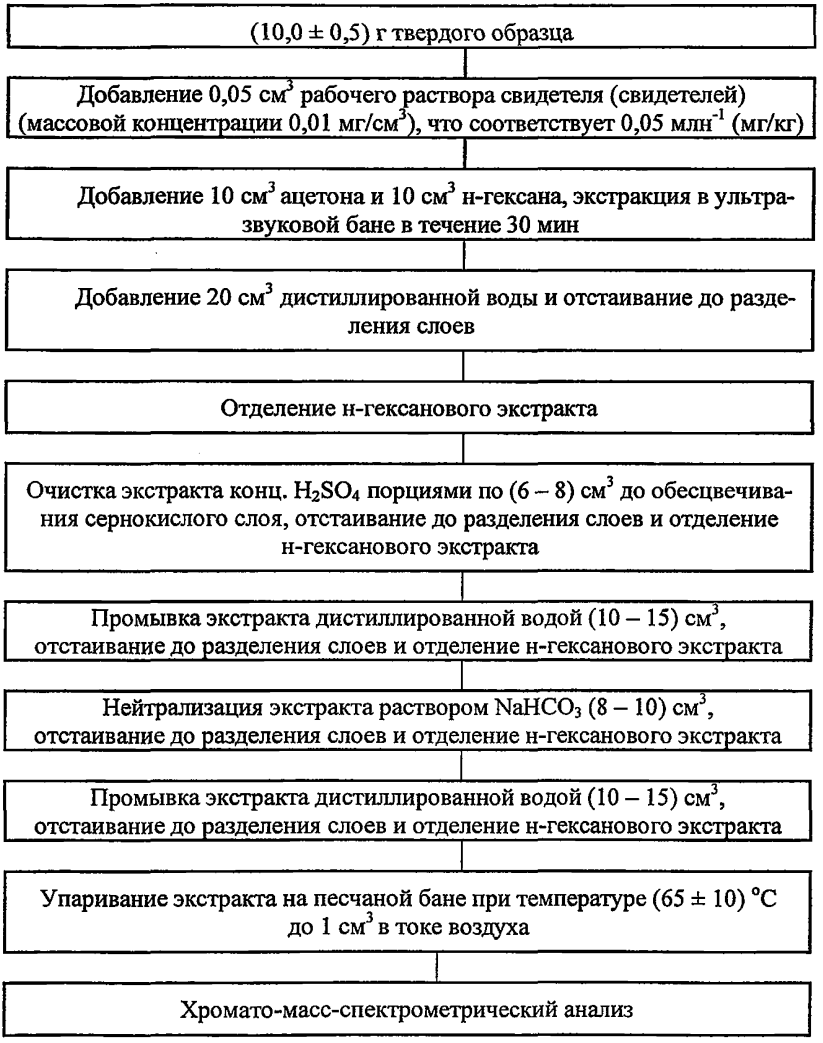
Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_{кi} \leq K_i.$$

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

УСТАНОВЛЕНИЕ ПОПРАВОЧНОГО КОЭФФИЦИЕНТА, УЧИТЫВАЮЩЕГО ПОТЕРИ ПРИ ПРОБОПОДГОТОВКЕ

Образцы для установления поправочных коэффициентов, учитывающих потери при пробоподготовке, представляют собой твердые объекты, с введенными добавками ХОП и ПХБ, аттестованными по процедуре приготовления. Для приготовления образцов используют пробы почвы или других твердых объектов, в которых содержание ХОП и ПХБ в массовых долях меньше нижней границы диапазона измерения (для каждого определяемого вещества). Образцы готовят с использованием проверочных смесей ХОП и ПХБ в органическом растворителе, который хорошо смешивается с водой (например, метанол или ацетон).

Основные проверочные растворы ХОП или ПХБ в ацетоне или метаноле с массовой концентрацией каждого вещества 1 мг/см^3 готовят весовым способом с использованием СО и веществ гарантированной чистоты, или из аттестованных растворов (5.3).

Проверочную смесь № 1 ХОП или ПХБ с массовой концентрацией 0,005 мг/см^3 индивидуального вещества готовят путем разведения основных проверочных смесей. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3 последовательно микрошприцем вносят по 0,05 см^3 основных проверочных растворов ХОП или ПХБ и доводят объем раствора до метки ацетоном или метанолом.

Рекомендуемый порядок приготовления проверочных смесей ХОП или ПХБ представлен в таблице Б1.

Т а б л и ц а Б.1 – Приготовление серии проверочных смесей ХОП или ПХБ

Номер смеси	Массовая концентрация смеси мг/см^3	Проверочная смесь № 1		Объем растворителя, см^3
		Массовая концентрация, мг/см^3	Добавляемый объем, см^3	
№ 1	0,00500	0,00500	–	10
№ 2	0,00010		0,2	10
№ 3	0,00001	0,00010	1,0	10

Примечание – Допускается:

- готовить проверочные смеси с другой массовой концентрацией и в другом объеме с корректировкой схемы их приготовления в указанном диапазоне;
- готовить проверочные смеси каждого вещества отдельно или по подгруппам и использовать их при установлении поправочных коэффициентов.

Все проверочные смеси 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 температуре окружающей среды рабочего помещения не менее 20 минут.

Дополнительно с каждой серией образцов проводят анализ «холостой» пробы: (10,0 ± 0,5) г почвы, выбранной для приготовления образца, подвергают

процедуре подготовки пробы по 10.7, но без добавления свидетеля и выполняют измерения по 11.1.

Поправочные коэффициенты, учитывающие потери при пробоподготовке, устанавливают в соответствии с блок-схемой проведения анализа, приведенной в приложении А: (10,0 ± 0,5) г образца почвы помещают в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$, вводят определенные объемы проверочных смесей ХОП или ПХБ по таблице Б2, закрывают пробкой, встряхивают и оставляют в покое на (30 – 60) мин. Далее процесс пробоподготовки проводят по 10.7. Для определения поправочных коэффициентов для всего диапазона измерения такую процедуру повторяют для каждого проверочного образца с содержанием определяемых веществ вблизи нижней, средней и верхней границ диапазона измерений, используя проверочные смеси. Рекомендуемый порядок приготовления проверочных образцов почвы представлен в таблице Б.2.

Т а б л и ц а Б.2 – Приготовление проверочных образцов почвы

Номер образца	Массовая доля вещества в образце почвы $млн^{-1}$ (мг/кг)	Проверочная смесь, используемая для приготовления			Навеска пробы образца, г
		Наименование смеси	Массовая концентрация вещества в смеси, $мг/см^3$	Добавляемый объем, $см^3$	
1	0,500	№ 1	0,00500	1,0	10
2	0,010	№ 2	0,00010	1,0	10
3	0,001	№ 3	0,00001	1,0	10

Полученный экстракт анализируют и определяют массовую долю каждого определяемого вещества в образце по формуле

$$X_{in} = \frac{S_{in} \cdot V_э}{A_{in} \cdot M} \cdot 1000,$$

где:

X_{in} – измеренное значение массовой доли определяемого *i-го* вещества в *n-ом* образце, $млн^{-1}$ (мг/кг);

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

$V_э$ – объем экстракта, $см^3$ (по методике составляет 1 $см^3$);

A_{in} – относительный градуировочный коэффициент определяемого *i-го* вещества в *n-ом* образце, $мВ \cdot с \cdot см^3/мг$ (10.4);

М – масса образца, отобранного для анализа, г (по методике составляет 10 г).

Затем вычисляют поправочные коэффициенты извлечения Q_{in} ХОП и ПХБ, учитывающие потери при пробоподготовке, как отношение измеренного значения массовой доли определяемого вещества в образце, подвергнутом процедуре пробоподготовки, к аттестованному значению массовой доли этого вещества в образце по формуле

$$Q_{in} = \frac{X_{in}}{C_{in}},$$

где:

X_{in} – измеренное значение массовой доли определяемого *i-го* вещества в *n-ом* образце, млн$^{-1}$ (мг/кг);

C_{in} – аттестованное значение массовой доли определяемого *i-го* вещества в *n-ом* образце, млн$^{-1}$ (мг/кг).

Для каждой выбранной точки диапазона измерений используют не менее 7 образцов с одинаковой массовой концентрацией и рассчитывают поправочный коэффициент Q_{in} индивидуальных ХОП и ПХБ.

Если по результатам измерений расхождение между максимальным и минимальным значениями поправочных коэффициентов не превышает 25%, то рассчитывают усредненный поправочный коэффициент извлечения Q_{icp} для каждого определяемого вещества во всем диапазоне измерений как среднее арифметическое значение полученных коэффициентов Q_{in} по формуле

$$Q_{icp} = \frac{\sum_{i=1}^{n} Q_{in}}{n},$$

где:

Q_{icp} – усредненный коэффициент извлечения индивидуального ХОП или ПХБ.

Обработку результатов измерений массовых долей ХОП и ПХБ выполняют по формуле

$$X_i = \frac{S_i \cdot V_э \cdot K_p \cdot 100}{A_i \cdot Q_{icp} \cdot M \cdot (100 - W)} \cdot 1000,$$

где:

X_i – измеренное значение массовой доли определяемого *i-го* вещества в пробе, млн$^{-1}$ (мг/кг);

S_i – площадь пика определяемого *i-го* вещества в пробе, мВ*с;

$V_э$ – объем экстракта пробы, см^3 (по методике составляет 1 см^3);

K_p – коэффициент разбавления, рассчитывают по формуле

$$K_p = \frac{V_{эр}}{V_{аэ}},$$

где:

$V_{эр}$ – объем разбавленного экстракта, см^3;

$V_{аэ}$ – объем аликвоты экстракта, взятый для разбавления, см^3;

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

$\frac{100}{100 - W}$, – пересчет результата измерения на абсолютно сухой образец;

W – влажность пробы, % (11.2).

Для веществ, верхний диапазон измерения которых превышает максимальную массовую долю градуировочной шкалы определяемого вещества, экстракт предварительно следует разбавить растворителем и учесть степень разбавления при обработке результатов измерения.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

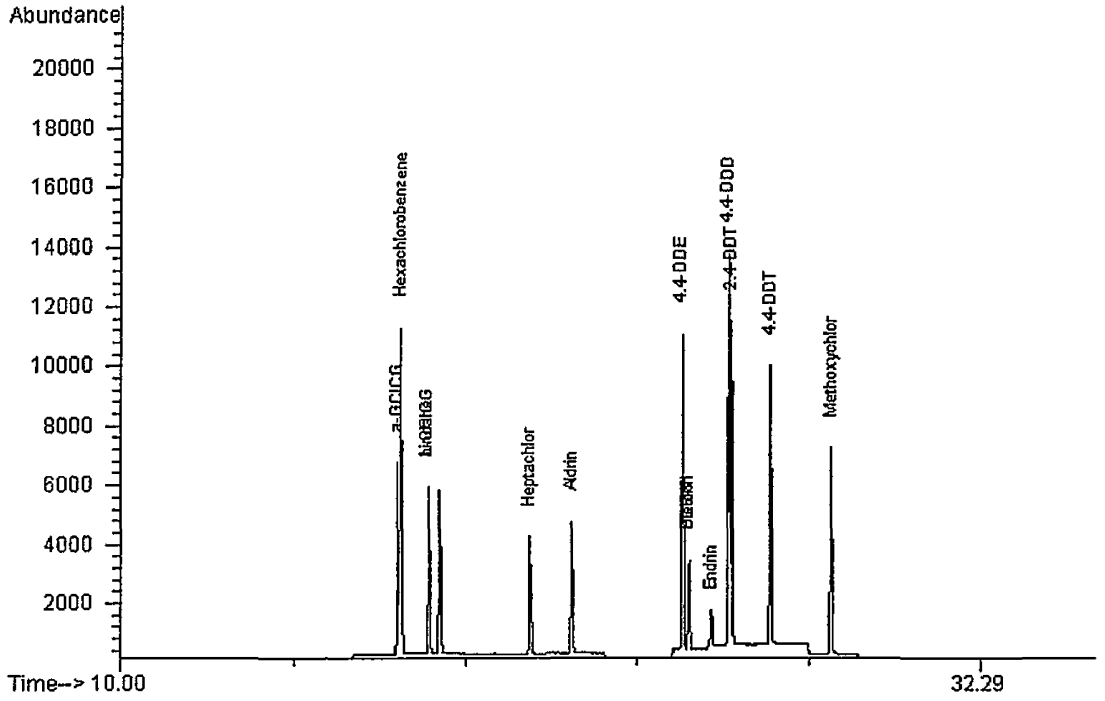


Рис.В.1 Масс-хроматограмма градуировочной смеси ХОП (0,0005 мг/см^3)

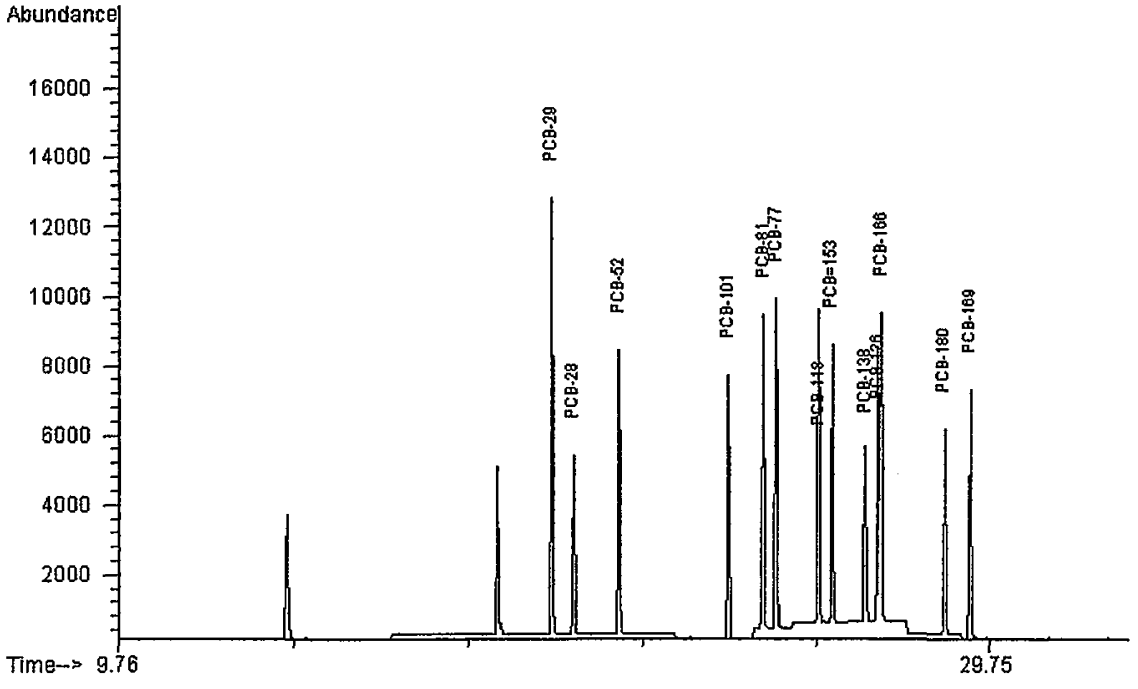


Рис.В.2 Масс-хроматограмма градуировочной смеси ПХБ (0,05 мг/ см^3)

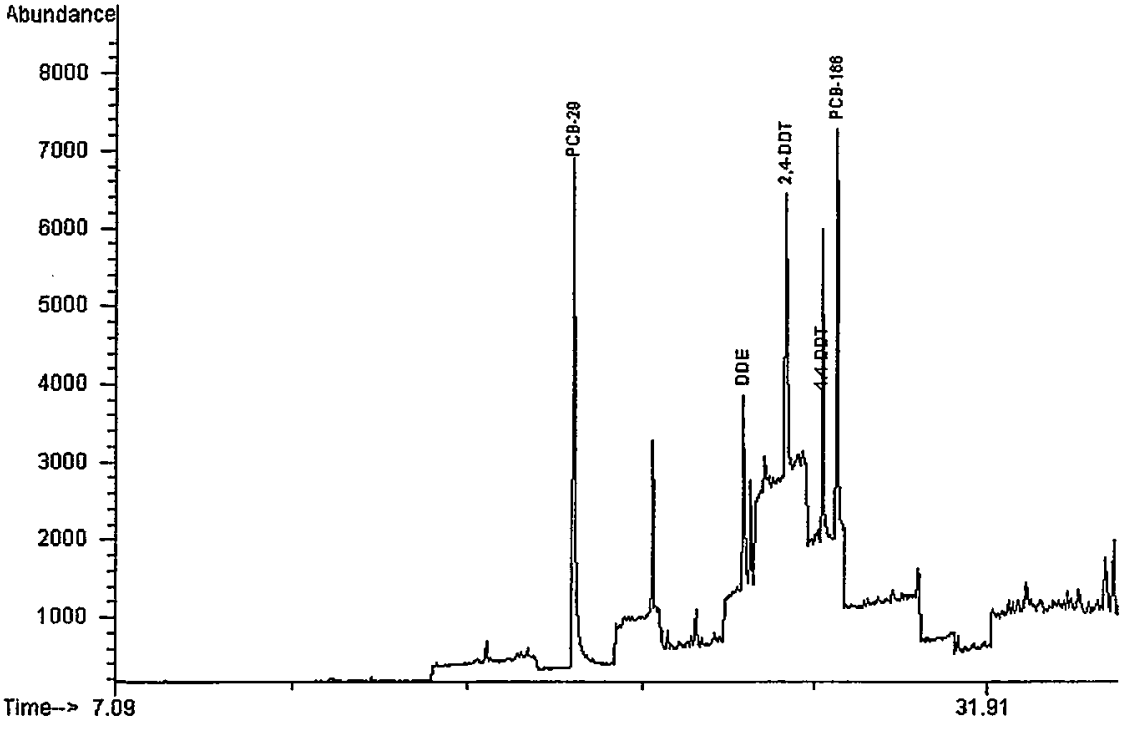


Рис.В.3 Масс-хроматограмма пробы почвы

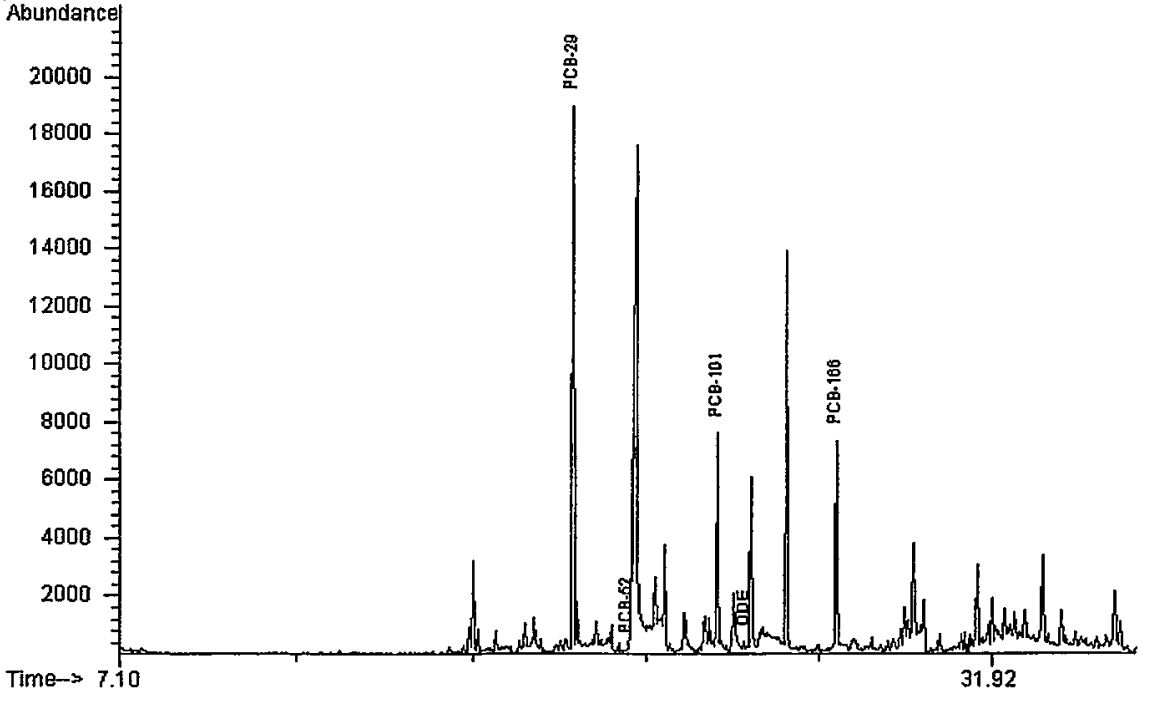


Рис.В.4 Масс-хроматограмма пробы почвы

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ЗАО «РОСА»

_____ **А.В. Чамаев**

«18» апреля **2016 г.**

ЛИСТ ИЗМЕНЕНИЙ И ДОПОЛНЕНИЙ

№ 1

Отдел:	Физико-химических методов анализа
Сектор:	Хроматографии
Шифр НД на МВИ:	ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.61-09 (Издание 2015) г.
Наименование НД на МВИ:	Методика измерений массовых долей хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в пробах почв, донных отложений, осадков сточных вод, отходов производства и потребления газохроматографическим методом с масс-селективным детектированием

Вносимые изменения:

1 Дополнить пункт 5.1.3 подраздела 5.1 «Средства измерений, вспомогательные устройства»:

Примечание – Допускается использовать газовый хроматограф, оснащенный электронозахватным детектором, если он позволяет проводить измерения в условиях, приведенных в пункте 10.1 с точностью измерения, установленной данной методикой.

2 Дополнить подраздел 5.2 «Реактивы и материалы»:

Азот газообразный (сжатый) по ГОСТ 9293.

3 Дополнить подраздел 10.1 «Подготовка оборудования и условия проведения измерений»:

Рекомендуемые параметры в случае использования электронозахватного детектора:

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

4 Вставить в подраздел 10.4 «Установление градуировочных характеристик», в первый абзац второй строки, после слов «с масс-селективным детектором» –

и/или электронозахватным детектором.

5 Дополнить подраздел 11.1 «Выполнение измерений на хромато-масс-спектрометре»:

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 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. Кроме того, результаты измерений, полученные на одном детекторе, можно сравнить с результатами, полученными на другом.

РАЗРАБОТЧИК:

Начальник сектора хроматографии

_____ **Н.О. Пирогов**

«18» 04 **2016 г.**

Ведущий инженер сектора хроматографии

_____ **З.Н. Кудрякова**

«18» 04 **2016 г.**

СОГЛАСОВАНО:

Начальник отдела физико-химических методов анализа

_____ **Н.К. Куцева**

«18» 04 **2016 г.**

Начальник отдела контроля качества

_____ **А.В. Карташова**

«18» 04 **2016 г.**

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

№ 88-16207-026-RA.RU.310657-2015

Методика измерений массовых долей хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в пробах почв, донных отложений, осадков сточных вод, отходов производства и потребления газохроматографическим методом с масс-селективным детектированием,

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

предназначенная для контроля состава почв, донных отложений, осадков сточных вод, отходов производства и потребления

и регламентированная в документе ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.61-09 (издание 2015 г.) «Методика измерений массовых долей хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в пробах почв, донных отложений, осадков сточных вод, отходов производства и потребления газохроматографическим методом с масс-селективным детектированием», утвержденном в 2015 г., на 32 стр.

Методика измерений аттестована в соответствии с ФЗ № 102 от 26 июня 2008 г. «Об обеспечении единства измерений»

Аттестация осуществлена по результатам 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 3 листах.

Дата выдачи свидетельства 28 октября 2015 г.

Начальник АХУ УрО РАН Р.В. Зиновьев

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 № 88-16207-026-RA.RU.310657-2015
об аттестации методики (метода) измерений
массовых долей хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в пробах почв, донных отложений, осадков сточных вод, отходов производства и потребления газохроматографическим методом с масс-селективным детектированием
на 3 листах
(обязательное)

Значения показателей точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений определяемых характеристик, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики измерений

Наименования определяемых веществ, диапазоны измерений, млн$^{-1}$	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), $\pm\delta$,%
Хлорорганические пестициды			
Альдрин			
От 0,001 по 0,05 включ.	14	29	58
Св. 0,05 до 0,5 включ.	13	23	46
Альфа-ГХЦГ			
От 0,001 по 0,05 включ.	14	28	56
Св. 0,05 по 0,5 включ.	13	24	48
Бета-ГХЦГ			
От 0,001 по 0,05 включ.	10	28	56
Св. 0,05 по 0,5 включ.	10	24	48
Гамма-ГХЦГ			
От 0,001 по 0,05 включ.	16	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	13	24	48
Гексахлорбензол			
От 0,001 по 0,05 включ.	20	30	60
Св. 0,05 по 0,5 включ.	20	23	46
Гептахлор			
От 0,001 по 0,05 включ.	14	30	60
Св. 0,05 по 0,5 включ.	14	24	48
ДДД			
От 0,001 по 0,05 включ.	15	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	11	24	48
ДДЕ (ДДЭ)			
От 0,001 по 0,05 включ.	15	28	56
Св. 0,05 по 0,5 включ.	11	24	48

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

СертиМет

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-026-RA.RU.310657-2015
об аттестации методики (метода) измерений
массовых долей хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в пробах почв, донных отложений, осадков сточных вод, отходов производства и потребления газохроматографическим методом с масс-селективным детектированием
на 3 листах
(обязательное)

Продолжение таблицы 1

Наименования определяемых веществ, диапазоны измерений, млн$^{-1}$	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), $\pm\delta$,%
2,4′-ДДТ			
От 0,001 по 0,05 включ.	15	28	56
Св. 0,05 по 0,5 включ.	8	24	48
4,4′-ДДТ			
От 0,001 по 0,05 включ.	17	30	60
Св. 0,05 по 0,5 включ.	11	23	46
Дильдрин (Диэльдрин)			
От 0,001 по 0,05 включ.	19	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	12	23	46
Метоксихлор			
От 0,001 по 0,05 включ.	15	28	56
Св. 0,05 по 2 включ.	15	23	46
Эльдрин (Эндрин)			
От 0,001 по 0,05 включ.	16	30	60
Св. 0,05 по 0,5 включ.	9	23	46
Полихлорированные бифенилы			
ПХБ-28			
От 0,001 по 0,05 включ.	19	30	60
Св. 0,05 по 0,5 включ.	12	23	46
ПХБ-52			
От 0,001 по 0,05 включ.	16	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	16	23	46
ПХБ-77			
От 0,001 по 0,05 включ.	16	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	8	23	46
ПХБ-81			
От 0,001 по 0,05 включ.	16	30	60
Св. 0,05 по 0,5 включ.	8	23	46

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

СертиМет

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 88-16207-026-RA.RU.310657-2015
об аттестации методики (метода) измерений
массовых долей хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в пробах почв, донных отложений, осадков сточных вод, отходов производства и потребления газохроматографическим методом с масс-селективным детектированием
на 3 листах
(обязательное)

Окончание таблицы 1

Наименования определяемых веществ, диапазоны измерений, млн$^{-1}$	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), $\pm\delta$,%
ПХБ-101			
От 0,001 по 0,05 включ.	17	30	60
Св. 0,05 по 0,5 включ.	11	25	50
ПХБ-118			
От 0,001 по 0,05 включ.	13	28	56
Св. 0,05 по 0,5 включ.	8	24	48
ПХБ-126			
От 0,001 до 0,05 включ.	19	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	12	22	44
ПХБ-138			
От 0,001 по 0,05 включ.	21	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	21	24	48
ПХБ-153			
От 0,001 по 0,05 включ.	17	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	17	23	46
ПХБ-169			
От 0,001 по 0,05 включ.	17	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	17	23	46
ПХБ-180			
От 0,001 по 0,05 включ.	10	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	10	24	48
ПХБ-29 (свидетель)			
От 0,001 по 0,05 включ.	17	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	15	24	48
ПХБ-166 (свидетель)			
От 0,001 по 0,05 включ.	18	29	58
Св. 0,05 по 0,5 включ.	9	23	46

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

СертиМет

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

Настоящее издание методики введено в действие взамен ПНД Ф предыдущего издания и действует до выхода нового издания.

Методика зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений. Информация о методике представлена на сайтах gost.e-ecolog.ru в разделе «Сведения об аттестованных методиках (методах) измерений» и gost.e-ecolog.ru в разделе «Методики анализа».

Заместитель директора ФБУ «ФЦАО» А.Б.Сучков

Разработчик:
© ЗАО «РОСА», 2009
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

gost.e-ecolog.ru