ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФБУ «Федеральный
[illegible] анализа и оценки техногенного
воздействия»
А.Б. Сучков
2013 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ ДОЛЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЧВАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД И ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.79-2013

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2013 г.

gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»).

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

Заместитель директора ФБУ «ФЦАО»  С.А. Хахалин

Регистрационный код МВИ в Федеральном реестре: ФР.1.31.2013.15838

Разработчик:

Аналитический центр ЗАО «РОСА»
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35
Телефон: (495) 502-44-22
Телефон/факс: (495) 439-52-13
Электронный адрес: gost.e-ecolog.ru
Адрес сайта: gost.e-ecolog.ru

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает газохроматографическую методику количественного химического анализа проб почвы, донных отложений, осадков сточных вод и отходов производства и потребления (далее – твердых объектов) для определения в них массовой доли ароматических углеводородов (АУ) в диапазоне от 0,001 до 0,5 млн$^{-1}$ (1 млн$^{-1}$=1 мг/кг). Перечень определяемых веществ и диапазоны измерений приведены в таблице 1.

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

Блок-схема проведения анализа приведена в приложении 1.

Таблица 1 – Перечень определяемых веществ и диапазоны измерений

Наименование	Диапазоны измерений, млн$^{-1}$
Бензол	0,001 – 0,5
Толуол	0,001 – 0,5
Этилбензол	0,001 – 0,5
о-Ксилол	0,001 – 0,5
Сумма м-Ксилола и п-Ксилола	0,001 – 0,5

Примечание – Допускается выполнять анализ проб с более высоким содержанием АУ при условии соответствующей дополнительной подготовки пробы.

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

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

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

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

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

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

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

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

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 погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 – Значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	**Показатель повторяемости** (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	**Показатель воспроизводимости** (стандартное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	**Показатель точности** (границы относительной погрешности при P=0,95), ± δ, %
Бензол			
от 0,001 до 0,1 включ.	17	30	60
св. 0,1 до 0,5 включ.	16	22,5	45
Толуол			
от 0,001 до 0,1 включ	22	28,5	57
св. 0,1 до 0,5 включ.	21	22,5	45
Этилбензол			
от 0,001 до 0,1 включ.	21	30	60
св. 0,1 до 0,5 включ.	13	21,5	43
о-Ксилол			
от 0,001 до 0,1 включ.	21	28,5	57
св. 0,1 до 0,5 включ.	18	23	46
Сумма м-Ксилола и п-Ксилола			
от 0,001 до 0,1 включ.	18	26	52
св. 0,1 до 0,5 включ	15	20	40

Примечание 1 – 1 млн$^{-1}$ соответствует 1 мг/кг

Примечание 2 – Показатель точности измерений соответствует расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на выделении летучих органических соединений из пробы при нагревании с последующим газохроматографическим анализом равновесной паровой фазы («Head Space»). Для обеспечения заявленного предела определения используется пробоотборное устройство, позволяющее осуществлять многократную сорбцию паровой фазы на ловушке. Хроматографический анализ проводится на капиллярной колонке с последующим масс-спектрометрическим детектированием. Идентификация определяемых соединений проводится по временам удерживания и по масс-спектрам. Массовую долю вещества в пробе рассчитывают с использованием градуировочной характеристики, описывающей зависимость площади хроматографического пика от содержания вещества в градуировочном образце.

Примечание – При отсутствии ловушки в пробоотборном устройстве возможно выполнение анализа с более низкой чувствительностью.

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, лабораторная посуда

5.1.1 Аттестованный раствор смеси 2-Бром-1-хлорпропана и фторбензола в метаноле с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5 %, например, производства фирм «Chem Service» (США), «Supelco» (США) или любого другого производителя.

5.1.2 Весы лабораторные с максимальной нагрузкой 300 г специального или высокого класса точности по ГОСТ Р 53228.

5.1.3 Гелий сжатый по ТУ 51-940.

5.1.4 Государственные стандартные образцы (ГСО) ароматических углеводородов с содержанием основного вещества не менее 98 % или в виде растворов в метаноле с относительной погрешностью аттестованного значения не более 5 %. Перечень ароматических углеводородов приведен в таблице 1.

Примечание – Допускается использовать вещества гарантированной чистоты или аттестованные растворы импортного производства, например, фирм «Supelco» (США), «ChemService» (США) или любых других.

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

5.1.6 Колбы мерные вместимостью 10 $см^3$ с притертыми пробками по ГОСТ 1770.

5.1.7 Компьютер персональный, позволяющий работать с программным

обеспечением для управления хроматографом, сбора информации и обработки хроматограмм.

5.1.8 Микрошприцы вместимостью 0,010; 0,025; 0,050; 0,10; 0,5 и 1,0 $см^3$, например, фирмы «Hamilton» (Швейцария).

5.1.9 Пипетки градуированные вместимостью 1 $см^3$ по ГОСТ 29227.

5.1.10 Принтер любой модели.

5.1.11 Устройство для обжима алюминиевых колпачков на горлышке флакона, например, фирмы «Perkin Elmer» (США).

5.1.12 Флаконы стандартные (виалы) вместимостью 20 $см^3$ для автоматического пробоотборника в комплекте с алюминиевыми колпачками и резиновыми прокладками с тефлоновым покрытием.

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

5.1.14 Хроматограф газовый, например, «Clarus 600» фирмы «Perkin Elmer» (США) в комплекте:

– Колонка хроматографическая капиллярная на основе фазы цианопропилфенилдиметилполисилоксана, например, HP-VOC длиной 60 м, диаметром 0,32 мм, толщиной слоя 1,8 мкм, например, фирмы «Agilent Technologies» (США).

– Масс-спектрометрический детектор с квадрупольным анализатором и с ионизацией электронным ударом, например, «Clarus 600S» фирмы «Perkin Elmer» (США).

– Устройство для автоматического термостатирования, отбора и ввода проб для анализа равновесного пара (Head Space), например, Turbomatrix 40 фирмы «Perkin Elmer» с ловушкой «Air Monitoring Trap» для Turbomatrix 40/110 фирмы «Perkin Elmer» (США).

Допускается использовать хроматограф любой другой марки, позволяющий проводить измерения с необходимой чувствительностью в условиях, приведенных в п. 10.1, и совместимый с вышеуказанным устройством для автоматического термостатирования.

5.1.15 Чашки выпарительные фарфоровые № 1–4 по ГОСТ 9147

5.1.16 Шкаф сушильный, обеспечивающий температуру (100–200) °С, например, СНОЛ по ТУ 16-681.032.

Допускается использование средств измерения, вспомогательного оборудования, лабораторной посуды с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.

5.2 Реактивы и материалы

5.2.1 Бумага и калька.

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

Примечание – Допускается использовать для приготовления градуировочных растворов реальную питьевую воду, расфасованную в емкости, не содержащую ароматические углеводороды, например, «Evian» (Франция).

5.2.3 Гелий сжатый по ТУ 51-940.

5.2.4 Песок для приготовления градуировочных образцов и образцов для контроля.

Примечание – Песок 3 – 5 раз промывают дистиллированной водой (метод декантирования), а затем высушивают в сушильном шкафу при температуре (150 ± 5) °С в течение 1 ч. Перед использованием песок необходимо проверить на содержание АУ. Их количество не должно превышать 50 % от нижнего предела определения ароматических углеводородов. Если это условие не соблюдается, то необходимо повторить процедуру подготовки песка.

5.2.5 Метанол для жидкостной хроматографии по ТУ 6-09-14-2192 или для спектроскопии, например, фирмы «MERCK» (Германия).

Допускается использование реактивов более высокой квалификации, а также материалов с аналогичными или лучшими характеристиками.

6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

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

6.3 Организация обучения работающих безопасности труда проводится по 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, владеющие методом хроматографического анализа, а также прошедшие соответствующий курс обучения и имеющие опыт работы на хромато-масс-спектрометре, знающие конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

7.2 К выполнению работ по пробоподготовке допускаются лица, имеющие среднее специальное образование или высшее образование химического профиля, обученные методике подготовки пробы 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 твердых объектов осуществляют в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02 в стеклянные флаконы из темного стекла с широким горлом и плотно закрывающимися крышками. Допускается использовать крышки либо стеклянные притертые, либо пластиковые с тефлоновыми прокладками. Масса отбираемой пробы должна быть не менее 30 г.

9.2 Отобранные пробы твердых объектов анализируют в течение суток. Если такой возможности нет, то пробы хранят в закрытых флаконах в холодильнике 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 и время отбора;
– шифр пробы;
– должность, фамилия сотрудника, отбирающего пробу.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка аппаратуры

На компьютере в программе управления создают метод анализа с использованием абсолютной градуировки согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения. Газовый хроматограф и автоматический пробоотборник Turbomatrix 40 готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации. В качестве газа-носителя применяют гелий.

Аппаратуру выводят на режим при следующих рекомендуемых условиях:

Параметры работы Turbomatrix 40:

время термостатирования флакона с пробой:	
при встряхивании флакона с пробой	20 мин
без встряхивания флакона с пробой	30 мин
- давление гелия в виале	30 psi
- время выравнивания давления	3 мин
- время ввода иглы	0,2 мин
- температура термостатирования	85 °С
- температура иглы	95 °С

- температура соединительной линии	120 °С
- температура десорбции	280 °С
- время десорбции пробы с ловушки	1 мин
- количество сорбций на ловушку	2

Параметры газохроматографического анализа:

- деление потока	1:10
- температура инжектора	110 °С
- температура термостата колонок:	
начальная	45 °С
конечная	230 °С
- выдержка при начальной температуре	7 мин
- выдержка при конечной температуре	1 мин
- скорость подъема температуры	10 °С/мин

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

Параметры масс-спектрометрического анализа:

Ионизация	электронный удар
Диапазон масс	33 – 300 а.е.м.
Задержка на выход растворителя	1 – 2 мин

Для создания метода селективного детектирования ионов (SIM) используют данные, приведенные в таблице 4.

10.2 Подготовка хроматографической колонки

Капиллярную колонку кондиционируют в соответствии с инструкцией, прилагаемой к колонке. Завершив кондиционирование, колонку подсоединяют к детектору и выводят хроматограф на рабочий режим.

10.3 Приготовление градуировочных растворов

10.3.1 Приготовление градуировочных растворов ароматических углеводородов

Основные градуировочные растворы определяемых веществ в метаноле с массовой концентрацией 1 мг/см^3 готовят весовым методом из веществ гарантированной чистоты или используют ГСО в виде растворов в метаноле.

Градуировочный раствор смеси ароматических соединений № 1 с массовой концентрацией 0,04 мг/см^3 каждого соединения готовят из основных растворов индивидуальных соединений. Для этого микрошприцем помещают по 0,4 см^3 основного раствора каждого ароматического соединения в мерную колбу вместимостью 10 см^3 и доводят объем смеси до метки метанолом.

Градуировочный раствор смеси ароматических соединений № 2 с массовой концентрацией 0,002 мг/см^3 каждого соединения готовят из градуировочного раствора № 1. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 градуировочного раствора № 1 с массовой

концентрацией 0,04 мг/см^3 и доводят объем смеси до метки метанолом.

Градуировочный раствор смеси ароматических соединений № 3 с массовой концентрацией 0,0002 мг/см^3 каждого соединения готовят из градуировочного раствора № 2. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1,0 см^3 градуировочного раствора № 2 с массовой концентрацией 0,002 мг/см^3 и доводят объем смеси до метки метанолом.

Основные градуировочные и градуировочные растворы №№ 1 – 3 хранят герметично закупоренными при температуре минус (12 – 24) °С. Срок хранения основных растворов – не более 6 месяцев, а градуировочных растворов №№ 1 – 3 – не более 3 месяцев. Перед использованием все растворы выдерживают при температуре окружающей среды не менее 20 минут.

10.3.2 Приготовление растворов свидетелей

Основным раствором свидетелей служит раствор смеси 2-бром-1-хлорпропана и фторбензола в метаноле с массовой концентрацией каждого соединения 2 мг/см^3.

Градуировочный раствор № 1С с массовой концентрацией 0,08 мг/см^3 каждого свидетеля готовят из основного раствора. Для этого шприцем помещают 0,4 см^3 основного раствора свидетелей в мерную колбу вместимостью 10 см^3 и доводят объем смеси до метки метанолом.

Градуировочный раствор № 2С с массовой концентрацией 0,008 мг/см^3 каждого свидетеля готовят из градуировочного раствора №1С. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1 см^3 градуировочного раствора №1С с массовой концентрацией 0,08 мг/см^3 и доводят объем смеси до метки метанолом.

Рабочий раствор свидетелей с массовой концентрацией 0,004 мг/см^3 готовят из градуировочного раствора № 1С. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 градуировочного раствора № 1С с массовой концентрацией 0,08 мг/см^3 и доводят объем смеси до метки метанолом.

Основные градуировочные, градуировочные растворы №№ 1С – 2С и рабочий раствор свидетелей хранят герметично закупоренными при температуре минус (12 – 24) °С. Срок хранения основного раствора – не более 6 месяцев, а градуировочных растворов и рабочего раствора – не более 3 месяцев. Перед использованием все растворы выдерживают при температуре окружающей среды не менее 20 минут.

10.4 Установление градуировочной характеристики

Градуировочный образец готовят следующим образом: (4,00 ± 0,10) г пробы песка, предварительно подготовленного по 5.2.4, помещают в стеклянный флакон вместимостью 20 см^3. Флакон плотно запечатывают пробкой с прокладкой из силиконовой резины, покрытой с внутренней стороны

тефлоном. Затем через прокладку шприцем вводят градуировочные растворы и метанол согласно таблице 3.

Таблица 3 – Приготовление градуировочных образцов (ГО)

Номер ГО	Массовая доля ароматических соединений в ГО, млн$^{-1}$	Объем градуировочного раствора АУ, см^3	Массовая концентрация АУ в градуировочном растворе и номер раствора, мг/см^3	Массовая доля свидетелей в ГО, млн$^{-1}$	Объем градуировочного раствора свидетелей, см^3	Массовая концентрация свидетелей в градуировочном растворе и номер раствора, мг/см^3	Объем метанола, см^3
C_1	0,001	0,020	0,0002 (р-р №3)	0,020	0,010	0,008 (р-р №2С)	0,070
C_2	0,005	0,010	0,002 (р-р №2)	0,050	0,025	0,008 (р-р №2С)	0,065
C_3	0,010	0,020	0,002 (р-р №2)	0,080	0,040	0,008 (р-р №2С)	0,040
C_4	0,10	0,010	0,040 (р-р № 1)	0,10	0,050	0,008 (р-р №2С)	0,040
C_5	0,25	0,025	0,040 (р-р № 1)	0,20	0,010	0,080 (р-р №1С)	0,065
C_6	0,50	0,050	0,040 (р-р № 1)	0,50	0,025	0,080 (р-р №1С)	0,025

Примечание 1 – Количество метанола влияет на измеренную массовую концентрацию ароматических соединений, поэтому при градуировке количество метанола во всех градуировочных образцах должно быть одинаковым (в данном случае $\sum$= 0,1 см^3).

Примечание 2 – При проведении градуировки необходимо учитывать, что п- и м-ксилолы не делятся на используемой в методике колонке, поэтому массовая доля п- и м-ксилолов будет в два раза больше массовой доли каждого другого соединения.

Каждый градуировочный образец готовят в двух экземплярах, устанавливают образцы в пробоотборник и выполняют газохроматографический анализ равновесной паровой фазы с масс-спектрометрическим детектированием. Площадь пика основного иона используют для построения градуировочной характеристики, подтверждающие ионы служат для идентификации определяемых веществ (11.4.).

Затем с помощью программного модуля градуировки управляющей программы получают для каждого анализируемого вещества градуировочный график и относительный градуировочный коэффициент (A_i), который используют при обработке результатов измерений.

Градуировку хромато-масс-спектрометра проводят 1 раз в 6 месяцев, а также при смене хроматографической колонки или после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования.

10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Проверку стабильности работы хромато-масс-спектрометра проводят перед анализом серии проб по результатам хроматографирования одного из градуировочных образцов по свидетелю – фторбензолу или 2-бром-1-хлорпропану (10.4). Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное значение массовой доли свидетеля отличается от аттестованного значения не более чем на 30 %, а время удерживания определяемого свидетеля в градуировочном образце отклоняется от установленного при градуировке времени удерживания не более чем на 30 с.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого градуировочного образца с целью исключения грубого промаха.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием других градуировочных образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении отклонения результата от градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений концентраций ароматических соединений выполняют следующие операции.

11.1 Подготовка аппаратуры

ГХ/МС-систему и автоматический пробоотборник выводят на рабочий режим в соответствии с условиями, указанными в 10.1. На компьютере в программе управления активизируют метод анализа.

11.2 Подготовка к анализу

11.2.1 Подготовка пробы

При необходимости из пробы удаляют крупные механические включения (неразложившиеся корни, растительные остатки, камни и др.). Навеску (4,00 ± 0,10) г пробы помещают в стеклянный флакон емкостью 20 $см^3$ и герметично укупоривают. Затем с помощью шприца через прокладку в флакон вносят 0,1 $см^3$ рабочего раствора свидетелей в метаноле с массовой концентрацией 0,004 $мг/см^3$ (10.3.2), что соответствует массовой доле свидетеля 0,10 $млн^{-1}$.

Примечание 1 – Свидетель добавляется в пробу для контроля полноты извлечения АУ.

Примечание 2 – При превышении верхнего предела измерения проводят дополнительное разведение пробы песком (5.2.4). Для этого берут точную навеску пробы массой менее 4,00 г. и добавляют песок до получения массы пробы (4,00 ± 0,10) г. Перед

укупоркой флакона необходимо тщательно перемешать пробу с песком. Далее выполняют анализ, как в п.11.2.1.

11.2.2 Определение влажности пробы.

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.

Коэффициент, учитывающий влажность пробы W, рассчитывают по формуле

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

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 ароматических соединений в почве.

11.3 Проведение измерений

При работе с масс-спектрометрическим детектором количественный анализ органических соединений осуществляют в режиме селективного детектирования. Идентификацию соединений проводят, соблюдая следующие правила:

- относительная интенсивность пиков 2 – 3 ионов (1-го основного и 1 – 2 подтверждающих, характеристики которых приведены в таблице 4) на хроматограмме не должна отличаться более чем на 30 % от относительной интенсивности этих пиков в справочном масс-спектре. Справочный масс-спектр может быть получен при хроматографировании одного их градуировочных растворов АУ на ГХ/МС-системе или взят из справочной библиотеки;

На хроматограмме измеряют площади пиков основного иона каждого анализируемого соединения и свидетеля. Результаты измерений обрабатывают в соответствии с п. 12. Пример типичной хроматограммы по полному ионному

току реального образца почвы с добавленной смесью ароматических соединений (0,50 млн$^{-1}$) и смесью свидетелей (0,10 млн$^{-1}$) представлен в приложении 2.

Если масс-спектрометрический детектор позволяет одновременно работать в режиме полного сканирования и селективного детектирования, то достоверность полученных результатов для среднего и верхнего диапазона измерения можно подтвердить путем анализа соответствующих масс-спектров.

Таблица 4 – Масс-спектрометрические характеристики определяемых ароматических соединений и используемых свидетелей

Наименование органического соединения	Массовые числа ионов, а.е.м.	
	Основной ион	Подтверждающие ионы
Бензол	78	77, 51
Фторбензол	96	70, 50
Толуол	91	92
2-Бром-1-хлорпропан	77	79, 41
Этилбензол	91	106
о-Ксилол	91	106, 77
м-Ксилол	91	106, 77
п-Ксилол	91	106, 77

Примечание – Соединения перечислены в порядке возрастания времен удерживания.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат анализа рассчитывают с помощью компьютера в соответствии с градуировочной характеристикой или по формуле

$$X_i = \frac{S_i \cdot C_{исх} \cdot K_р}{A_i \cdot (1 - W) \cdot C_{изм}}$$

где:

X_i – массовая доля определяемого соединения в пробе, млн$^{-1}$;

S_i – площадь пика определяемого соединения, мВ*с;

A_i – относительный градуировочный коэффициент, мВ*с*кг/мг (10.4);

$C_{исх}$, $C_{изм}$ – массовая доля одного из свидетелей (введенная и измеренная соответственно), млн$^{-1}$

W – коэффициент, учитывающий влажность пробы;

$K_р$ – коэффициент разведения пробы, рассчитанный по формуле

$$K_р = \frac{M}{M_{пр}},$$

где:

$M_{ал}$ – масса пробы, взятой для анализа, г;

M – масса пробы с песком после разведения, г (по п.11).

При поступлении отдельных проб исследуемых объектов для каждой пробы проводят по два параллельных анализа. В этом случае за результат измерения принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных измерений X_1 и X_2 при выполнении условия по п. 14.1.

При поступлении партии однотипных проб (10 и более) для каждой пробы допускается проведение одного определения. За результат измерений принимают результат единичного определения. Для контроля повторяемости результатов измерений отбирают каждую десятую пробу и проводят для нее два параллельных измерения. Проверку приемлемости результатов измерений, осуществляют в соответствии с п. 14.1.

Примечание – п- и м-ксилолы не делятся на используемой в методике колонке, поэтому при обнаружении этих соединений конечный результат выдается в виде суммы п-ксилола и м-ксилола.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1 Результаты количественного анализа в протоколе представляют в виде:

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

где $\Delta_i = 0,01 \cdot \delta_i \cdot X_i$,

δ_i – значение показателя точности (см. табл. 2).

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

при массовой доле от 0,001 до 0,01 $млн^{-1}$ – 0,0001 $млн^{-1}$;

свыше 0,01 до 0,1 $млн^{-1}$ – 0,001 $млн^{-1}$;

свыше 0,1 $млн^{-1}$ – 0,01 $млн^{-1}$.

14 ОЦЕНКА 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).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

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

Значения r приведены в таблице 5.

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).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

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

Значения R приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, млн$^{-1}$	Предел повторяемости (для двух результатов измерений при P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений при P=0,95), R, %
Бензол		
от 0,001 до 0,1 включ.	48	84
св. 0,1 до 0,5 включ.	45	63
Толуол		
от 0,001 до 0,1 включ.	62	80
св. 0,1 до 0,5 включ.	59	63
Этилбензол		
от 0,001 до 0,1 включ.	59	84
св. 0,1 до 0,5 включ.	36	60
о-Ксилол		
от 0,001 до 0,1 включ.	59	80
св. 0,1 до 0,5 включ.	50	64
Сумма м-Ксилола и п-Ксилола		
от 0,001 до 0,1 включ.	50	73
св 0,1 до 0,5 включ	42	56
Примечание – 1 млн$^{-1}$ соответствует 1 мг/кг		

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 В случае регулярного выполнения анализа по методике рекомендуется проводить контроль стабильности показателей точности результатов измерений (среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6) путем построения контрольных карт. Образец для контроля (ОК) готовят с использованием ГСО или вещества гарантированной чистоты по процедуре, изложенной в п.10.4. Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

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

В качестве образцов для контроля (ОК) используют образцы, приготовленные с использованием ГСО или вещества гарантированной чистоты по процедуре, изложенной в п.10.4. Содержание определяемых веществ в образце для контроля должно находиться в диапазоне характерном для рабочих проб.

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$^{-1}$) рассчитывают по формуле

$$К_{кi} = |X_i - C_i|,$$

где X_i – результат анализа, (млн$^{-1}$);

C_i – аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля (млн$^{-1}$).

Для оценки качества процедуры выполнения анализа рассчитывают норматив контроля $К_i$ (млн$^{-1}$) по формуле

$$К_i = \Delta_{лi},$$

где $\Delta_{лi}$ – характеристика погрешности результатов анализа.

Примечание – На первом этапе проведения контроля после внедрения методики допускается считать $\Delta_{лi} = 0{,}84 \cdot \Delta_i$, где Δ_i – приписанная характеристика погрешности методики, которую рассчитывают по формуле

$$\Delta_i = 0{,}01 \cdot \delta_i \cdot C_i$$

Значения δ приведены в таблице 2.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

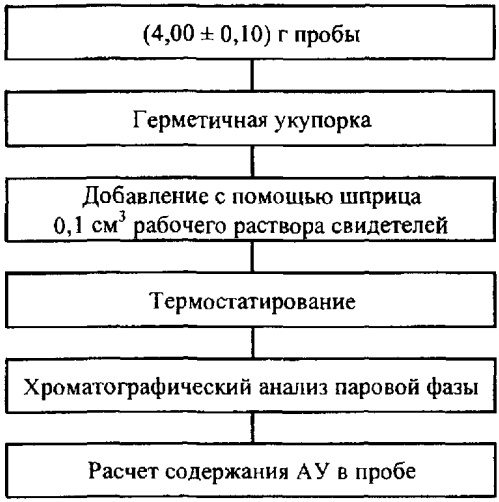
$$К_{кi} \le К_i,$$

то процедуру анализа признают удовлетворительной. Претензии к качеству процесса измерений не предъявляют.

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

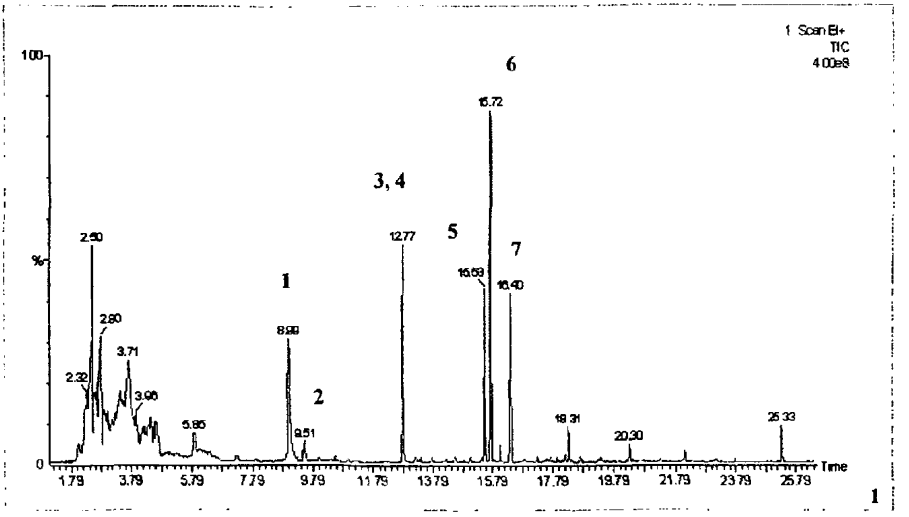
ПРИЛОЖЕНИЕ 1

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Пример хроматограммы по полному ионному току реального образца почвы с добавленной смесью ароматических соединений (0,50 млн$^{-1}$) и смесью свидетелей (0,10 млн$^{-1}$)



1 – Бензол
2 – Фторбензол
3 – Толуол
4 – 2-Бром-1-хлорпропан
5 – о-Ксилол
6 – сумма п-Ксилола и м-Ксилола
7 – Этилбензол

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 006/01.00301-2010/2013

Методика измерений массовых долей ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления газохроматографическим методом с масс-спектрометрическим детектированием,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава почв, донных отложений, осадков сточных вод и отходов производства и потребления,

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

и содержащаяся в ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.79-2013 «Методика измерений массовых долей ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления газохроматографическим методом с масс-спектрометрическим детектированием», 2013 г., на 17 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с **Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.**

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

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 листе.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО» **А.Б. Сучков**

Дата выдачи: 05 июля 20

117105, г. Москва, Варшавское шоссе, тел./факс: (495) 781-64-95, gost.e-ecolog.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФКЦБ РФ) тел.: 646-6088, 606-7617, г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 006/01.00301-2010/2013 об аттестации
методики измерений массовых долей ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления газохроматографическим методом с масс-спектрометрическим детектированием
на 1 листе

[1] Диапазон измерений, значения показателей точности измерений, показатели и пределы повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений[1], млн$^{-1}$	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости (при n^2=2 и P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (при m^3=2 и P=0,95), R, %	Показатель точности[4] (границы относительной погрешности при P=0,95), ± δ, %
Бензол					
от 0,001 до 0,1 включ.	17	30	48	84	60
св. 0,1 до 0,5 включ.	16	22,5	45	63	45
Толуол					
от 0,001 до 0,1 включ.	22	28,5	62	80	57
св. 0,1 до 0,5 включ.	21	22,5	59	63	45
Этилбензол					
от 0,001 до 0,1 включ.	21	30	59	84	60
св. 0,1 до 0,5 включ.	13	21,5	36	60	43
о-Ксилол					
от 0,001 до 0,1 включ.	21	28,5	59	80	57
св. 0,1 до 0,5 включ.	18	23	50	64	46
Сумма м-Ксилола и п-Ксилола					
от 0,001 до 0,1 включ.	18	26	50	73	52
св. 0,1 до 0,5 включ.	15	20	42	56	40

Начальник отдела ФБУ «ФЦАО»
Эксперт-метролог (Сертификат № RUM 02.33.00389-2,
дата выдачи: 12.11.2012 г.) Т.Н. Попова

[1] Соответствует мг/кг.
[2] n – количество параллельных определений
[3] m – количество результатов измерений для двух лабораторий.
[4] Соответствует расширенной относительной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2.

gost.e-ecolog.ru