ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
_____ И.Л. Стефанов
"18" 11 2009 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ ДОЛЕЙ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ПОЧВАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД И ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.61-09

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2009 г.

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

Заместитель директора ФГУ «ФЦАО» М.Ю.Гавриков

Разработчик:
Аналитический центр ЗАО "Роса"
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7
Телефон: (495) 439 52 13
Факс: (495) 435 13 00

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовых долей хлорорганических пестицидов (ХОП) и полихлорированных бифенилов (ПХБ) в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод, отходах производства и потребления (далее в твердых объектах) в диапазоне 0,001–10,0 мг/кг. Перечень определяемых веществ приведен в табл. 1. Допускается выполнять определение ХОП и ПХБ при их содержании в пробах свыше 10,0 мг/кг. Для этого требуется разбавление экстракта.

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

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

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	ПХБ-52 (2,2′5,5′-тетрахлорбифенил)
Бета-ГХЦГ	ПХБ-77 (3,3′,4,4′-тетрахлорбифенил)
Гамма-ГХЦГ (линдан)	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)
ДДД	ПХБ-126 (3,3′,4,4′,5-пентахлорбифенил)
ДДЕ	ПХБ-138 (2,2`,3,4,4′,5`-гексахлорбифенил)
ДДТ	ПХБ-153 (2,2`,4,4′,5,5`-гексахлорбифенил)
Дильдрин	ПХБ-169 (3,3`,4,4′,5,5`-гексахлорбифенил)
Метоксихлор	ПХБ-180 (2,2`,3,4,4′,5,5`-гептахлорбифенил)
Эльдрин	

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в табл. 2.

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

Наименование определяемого ХОП или ПХБ, диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости при P=0,95), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости при P=0,95), σ_R, %	Показатель точности*) (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %
Альдрин			
от 0,001 до 0,05 вкл.	14	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	13	23	46
Альфа-ГХЦГ			
от 0,001 до 0,05 вкл.	14	29	56
св. 0,05 до 0,5 вкл.	13	24	48
Бета-ГХЦГ			
от 0,001 до 0,05 вкл.	10	28	56
св. 0,05 до 0,5 вкл.	10	24	46
Гамма-ГХЦГ			
от 0,001 до 0,05 вкл.	16	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	13	24	48
Гексахлорбензол			
от 0,001 до 0,05 вкл.	20	30	60
св. 0,05 до 0,5 вкл.	20	23	46
Гептахлор			
от 0,001 до 0,05 вкл.	14	30	60
св. 0,05 до 0,5 вкл.	14	24	48
ДДД			
от 0,001 до 0,05 вкл.	15	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	5	24	48
ДДЕ			
от 0,001 до 0,05 вкл.	15	28	56
св. 0,05 до 0,5 вкл.	11	24	48
2,4'-ДДТ			
от 0,001 до 0,05 вкл.	15	28	56
св. 0,05 до 0,5 вкл.	5	24	48
4,4'-ДДТ			
от 0,0001 до 0,05 вкл.	17	30	60
св. 0,05 до 0,5 вкл.	11	23	46
Дильдрин			
от 0,001 до 0,05 вкл.	19	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	12	23	46

Наименование определяемого ХОП или ПХБ, диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости при P=0,95), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости при P=0,95), σ_R, %	Показатель точности*) (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %
Метоксихлор			
от 0,001 до 0,05 вкл.	15	28	56
св. 0,05 до 2 вкл.	15	23	46
Эльдрин			
от 0,001 до 0,05 вкл.	16	30	60
св. 0,05 до 0,5 вкл.	9	23	46
ПХБ-28			
от 0,001 до 0,05 вкл.	19	30	60
св. 0,05 до 0,5 вкл.	12	23	46
ПХБ-52			
от 0,001 до 0,05 вкл.	16	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	16	23	46
ПХБ-77			
от 0,001 до 0,05 вкл.	16	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	8	23	46
ПХБ-81			
от 0,001 до 0,05 вкл.	16	30	60
св. 0,05 до 0,5 вкл.	8	23	46
ПХБ-101			
от 0,001 до 0,05 вкл.	17	30	60
св. 0,05 до 0,5 вкл.	11	25	50
ПХБ-118			
от 0,001 до 0,05 вкл.	13	28	56
св. 0,05 до 0,5 вкл.	8	24	48
ПХБ-126			
от 0,001 до 0,05 вкл.	19	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	12	22	44
ПХБ-138			
от 0,001 до 0,05 вкл.	21	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	21	24	48
ПХБ-153			
от 0,001 до 0,05 вкл.	17	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	17	23	46
ПХБ-169			
от 0,001 до 0,05 вкл.	17	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	17	23	46
ПХБ-180			
от 0,001 до 0,05 вкл.	10	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	10	24	48
ПХБ-29 (свидетель)			
от 0,001 до 0,05 вкл.	17	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	15	24	48

Наименование определяемого ХОП или ПХБ, диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости при P=0,95), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости при P=0,95), σ_R, %	Показатель точности*) (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %
ПХБ-166 (свидетель)			
от 0,001 до 0,05 вкл.	18	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	9	23	46

*) Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2.

Если массовая доля определяемого вещества в пробе превышает 0,5 мг/кг, требуется разбавление экстракта.

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

2.1. Средства измерений

2.1.1. Хромато-масс-спектрометрическая стандартная система в комплекте:

- Масс-спектрометрический детектор
- Газовый хроматограф.
- Устройство для автоматического отбора и ввода проб.
- 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".

Допускается использовать газовый хроматограф с электронозахватным детектором, позволяющий проводить измерение в условиях, приведенных в п. 8.1, с необходимой чувствительностью.

2.1.2. Весы лабораторные по ГОСТ 24104 общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г с ценой деления 0,1 мг.

2.1.3. Колбы мерные вместимостью 10 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

2.1.4. Микрошприцы вместимостью 0,005; 0,010; 0,050, 0,1, 0,5 и 1,0 $см^3$, например, фирмы "Hamilton".

2.1.5. Пипетки градуированные вместимостью 1,0 и 10 $см^3$ по ГОСТ 29227, класс точности 2.

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

2.1.7. Цилиндр мерный вместимостью 25 $см^3$ по ГОСТ 1770.

2.1.8. Стандартные образцы (ГСО) альдрина, альфа-ГХЦГ, бета-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ (линдана), гексахлорбензола, гептахлора, 4,4`-ДДД, 4,4`-ДДЕ, 2,4`-ДДТ, 4,4`-ДДТ, дильдрина, метоксихлора с содержанием основного

вещества не менее 98 % или в виде растворов с относительной погрешностью аттестованного значения не более 4 %.

Примечание: При отсутствии ГСО допускается использовать вещества гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 98 % или аттестованные растворы с относительной погрешностью не более 4 %, например, фирм «Supelco», «ChemService» или любой другой.

2.1.9. Вещества гарантированной чистоты – эльдрин, ПХБ-28, ПХБ-29, ПХБ-52, ПХБ-77, ПХБ-81, ПХБ-101, ПХБ-118, ПХБ-126, ПХБ-138, ПХБ-153, ПХБ-166, ПХБ-169 и ПХБ-180 с содержанием основного вещества не менее 98 % или аттестованные растворы с относительной погрешностью не более 4 % производства фирм "Supelco", "ChemService" или любой другой.

ПХБ-29 и ПХБ-166 используются в качестве свидетелей для контроля полноты извлечения определяемых веществ на различных стадиях подготовки пробы и выполнения измерений; допускается использовать другие свидетели.

Допускается использовать аналогичные средства измерения, метрологические характеристики которых не хуже, чем у вышеуказанных.

2.2. Вспомогательные устройства

2.2.1. Баня песчаная с температурным режимом 60–100 °С, снабженная регулятором температуры, например, фирмы "Gerhardt", Германия.

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

2.2.3. Бидистиллятор стеклянный по ТУ 25-11.1592 или установка для получения деионизированной воды 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501.

2.2.4. Воронки делительные ВД-3 250 29/32 по ГОСТ 8613.

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

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

2.2.7. Компрессор сжатого воздуха любой, например, "MAXIMA" для аквариума (сжатый воздух используется для обдува при концентрировании экстракта).

2.2.8. Компьютер персональный, позволяющий работать с программным обеспечением для сбора информации и обработки хроматограмм.

2.2.9. Насос форвакуумный, создающий разрежение не более 30 Па, например, фирмы "Edvards", США.

2.2.10. Принтер любой.

2.2.11. Ступки и пестики фарфоровые по ГОСТ 9147-80.

2.2.12. Установка для перегонки органических растворителей (гексана), состоящая из круглодонной колбы вместимостью 1 $дм^3$, дефлегматора длиной 30 см и диаметром 2 см, холодильника прямого, приемной колбы вместимостью 250 $см^3$, алонжа и водяной бани или колбонагревателя с температурой нагрева от 40 до 80 °С, снабженных регулятором температуры.

2.2.13. Штатив лабораторный.

2.2.14. Флаконы герметично закрывающиеся с завинчивающимися крышками вместимостью 1,5 –2 $см^3$, снабженные прокладками с тефлоновым покрытием.

2.2.15. Холодильник бытовой, обеспечивающий температуру холодильной камеры (2-10) °С и морозильной камеры –(12–24) °С.

2.2.16. Чаши выпарительные фарфоровые № 1-4 по ГОСТ 9147-80.

2.2.17. Шкаф сушильный типа СНОЛ ТУ 16-681.032.

Допускается использовать другие вспомогательные устройства и материалы с аналогичными характеристиками.

2.3. Материалы

2.3.1. Бумага индикаторная универсальная, например, ПНД 50-975 фирмы "Хемапол", Чехия.

2.3.2. Бумага писчая и калька.

2.3.3. Вата медицинская хирургическая хлопковая по ГОСТ 5556.

2.3.4. Гелий сжатый по ТУ 51-940.

2.3.5. Образец почвы.

2.4. Реактивы

2.4.1. Ацетон, х.ч. по ГОСТ 2603.

2.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деионизированная (по ГОСТ Р 52501 2 степени чистоты).

2.4.3. *н*- Гексан, ч. по ТУ 6-09-3375, очищенный (см п.9.1).

2.4.4. Кислота серная концентрированная, ч. по ГОСТ 4204.

2.4.5. Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат натрия), ч.д.а. по ГОСТ 4201 или натрий карбонат, х.ч. по ГОСТ 83-79.

2.4.6. Натрий сернокислый (натрия сульфат) безводный, х.ч. по ГОСТ 4166.

Допускается использовать другие реактивы при условии, что их квалификация не хуже, чем у вышеуказанных.

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения массовых долей хлорорганических пестицидов (ХОП) и полихлорированных бифенилов (ПХБ) выполняют методом газовой хроматографии с использованием масс-спектрометрического детектора после экстракции определяемых веществ из твердых объектов смесью ацетона и гексана и последующего концентрирования экстракта.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

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

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

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

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

5.1. К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, прошедших соответствующий курс обучения и имеющих опыт работы на хромато-масс-спектрометре, владеющих методом хроматографического анализа, знающих конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

5.2. К выполнению работ по пробоподготовке допускают лиц, имеющих квалификацию техника-химика или лаборанта-химика, обученных методике подготовки пробы для хромато-масс-спектрометрического анализа.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20 – 28) °С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С
частота переменного тока	(50±1) Гц
напряжение в сети	(220±22) В

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ТВЕРДЫХ ОБЪЕКТОВ

7.1. Отбор проб твердых объектов осуществляют в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02 "Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа" в стеклянные или пластиковые флаконы с плотно закрывающимися крышками. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 100 г.

7.2. Отобранные пробы твердого объекта хранят в закрытых флаконах при температуре 2–10 °С не более 14 дней.

7.3. При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывают:

- место, время и дату отбора;
- определяемый показатель;
- шифр пробы;
- должность, фамилию оператора, отбирающего пробу.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка аппаратуры

Подготовка аппаратуры при работе с масс-спектрометрическим детектором. На компьютере в программе управления создают метод анализа с использованием абсолютной градуировки согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения. Масс-спектрометрический детектор, газовый хроматограф и автоматическое устройство для отбора и ввода проб готовят к работе в соответствии с инструкциями по эксплуатации. В качестве газа-носителя используют гелий.

Рекомендуемые параметры газохроматографического анализа:

Система ввода пробы	без деления потока
Температура испарителя	(220–310) °С
Температура интерфейса	(270–300) °С
Температура термостата колонок	
начальная	(100–140) °С
выдержка при начальной температуре	(2–10) мин
скорость нагрева	(5–10) °С/мин
конечная	(280–310) °С
выдержка при 310 °С	(2–10) мин
Расход газа носителя (гелия)	1–2 $см^3$/мин
Объем хроматографируемой пробы	(0,001–0,002) $см^3$

Параметры масс-спектрометрического анализа:

Ионизация	электронный удар
Диапазон масс	50–550 а. е. м.

8.2. Подготовка хроматографической колонки

Капиллярную колонку DB-5MS кондиционируют в соответствии с инструкцией, прилагаемой к колонке. Завершив кондиционирование, колонку подсоединяют к детектору и выводят хроматограф на рабочий режим.

8.3. Приготовление градуировочных растворов

8.3.1. Основные градуировочные растворы ХОП в ацетоне с массовой концентрацией 1 мг/$см^3$ готовят весовым способом или используют аттестованные растворы.

8.3.2. В качестве основных градуировочных растворов ПХБ (в том числе свидетелей ПХБ-29 и ПХБ-166) используют аттестованные растворы с массовой концентрацией 0,1 мг/$см^3$ в гексане.

8.3.3. Градуировочный раствор смеси ХОП с массовой концентрацией 0,05 мг/$см^3$ готовят разбавлением основных градуировочных растворов гексаном. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$, содержащую

небольшое количество гексана (3–5 $см^3$), последовательно микрошприцем вносят по 0,5 $см^3$ каждого основного раствора. Объем раствора доводят до метки гексаном.

Основные градуировочные растворы ХОП и ПХБ и градуировочный раствор смеси ХОП хранят в морозильной камере при температуре –(12–24) °С в герметично закрывающихся емкостях не более 6 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

8.3.4. Промежуточный градуировочный раствор ХОП и ПХБ с массовой концентрацией 0,005 мг/$см^3$ готовят из градуировочного раствора смеси ХОП с массовой концентрацией 0,05 мг/$см^3$ и основных градуировочных растворов ПХБ с массовой концентрацией 0,1 мг/$см^3$. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ последовательно добавляют 1,0 $см^3$ градуировочного раствора смеси ХОП и по 0,5 $см^3$ каждого основного раствора ПХБ. Объем раствора доводят до метки ацетоном.

Промежуточный градуировочный раствор ХОП и ПХБ хранят в морозильной камере при температуре –(12–24) °С в герметично закрывающихся емкостях не более 6 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

8.3.5. Градуировочные растворы ХОП и ПХБ готовят из промежуточного градуировочного раствора ХОП и ПХБ с массовой концентрацией 0,005 мг/$см^3$ путем разбавления гексаном. Рекомендуемый порядок приготовления градуировочных растворов представлен в табл. 3.

Для приготовления растворов по табл. 3 во флакон вместимостью 1,5–2 $см^3$ помещают 1 $см^3$ растворителя, затем микрошприцем отбирают из этого флакона растворитель в объеме, равном объему раствора, который будет добавляться в этот флакон. Например, для приготовления раствора № 3 помещают 1 $см^3$ растворителя во флакон, отбирают из него 0,2 $см^3$ растворителя и добавляют в него 0,2 $см^3$ промежуточного раствора с массовой концентрацией 0,005 мг/$см^3$, т.о. получают раствор с массовой концентрацией 0,001 мг/$см^3$.

Примечание: Допускается использовать градуировочные растворы с другими массовыми концентрациями с соответствующей корректировкой схемы приготовления градуировочных растворов.

Градуировочные растворы ХОП и ПХБ хранят в морозильной камере при температуре –(12–24) °С в герметично закрытых емкостях не более 3 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

8.3.6. Приготовление растворов свидетелей ПХБ-29 и ПХБ-166. Растворы ПХБ-29 и ПХБ-166 добавляют в каждую пробу перед пробоподготовкой (см. п. 9.4.2) в качестве свидетелей, а также используют для проверки стабильности градуировочной характеристики по п. 8.4.

Таблица 3 - Приготовление градуировочных растворов ХОП и ПХБ

№ р-ра	Массовая концентрация определяемого вещества в градуировочном растворе, мг/см^3	Раствор, используемый для разведения			Объем растворителя, см^3	Конечный объем градуировочного раствора, см^3
		Наименование раствора	Массовая концентрация вещества в растворе, мг/см^3	Добавляемый объем раствора см^3		
C_1	0,005	Промежуточный - ХОП и ПХБ	0,005	1	-	1
C_2	0,0025			0,500	0,500	1
C_3	0,001			0,200	0,800	1
C_4	0,0005			0,100	0,900	1
C_5	0,0001	C_3	0,001	0,100	0,900	1
C_6	0,00005	C_3	0,001	0,050	0,950	1
C_7	0,000025	C_3	0,001	0,025	0,975	1
C_8	0,00001	C_3	0,001	0,010	0,990	1

8.3.6.1. Приготовление промежуточного раствора №1 ПХБ-29 и ПХБ-166. Для приготовления промежуточного раствора №1 с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3 в колбу вместимостью 10 см^3 помещают по 1 см^3 аттестованных растворов ПХБ-29 и ПХБ-166 (с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3) и доводят объем раствора до метки ацетоном.

8.3.6.2. Приготовление промежуточного раствора №2 ПХБ-29 и ПХБ-166. Для приготовления промежуточного раствора №2 с массовой концентрацией 0,001 мг/см^3 в колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1 см^3 промежуточного раствора №1 ПХБ-29 и ПХБ-166 и доводят объем раствора до метки ацетоном.

8.3.6.3. Приготовление промежуточного раствора №3 ПХБ-29 и ПХБ-166. Для приготовления промежуточного раствора №3 с массовой концентрацией 0,0005 мг/см^3 в колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 промежуточного раствора №1 ПХБ-29 и ПХБ-166 и доводят объем раствора до метки ацетоном. Раствор №3 используют для проверки стабильности градуировочной характеристики прибора.

Промежуточные растворы свидетелей хранят в морозильной камере при температуре –(12–24) °С в герметично закрытых емкостях не более 3 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

8.4. Установление градуировочной характеристики

Компьютер устанавливают в режим измерения факторов отклика по методу абсолютной градуировки.

Каждый из 8-и градуировочных растворов хроматографируют дважды в режиме селективного детектирования и/или полного сканирования при условиях, указанных в п. 8.1.

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

Коэффициент линейной корреляции должен быть не менее 0,98.

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

Проверку стабильности работы хромато-масс-спектрометра проводят в день измерения серии проб по результатам хроматографирования одного из промежуточных растворов свидетелей, например, ПХБ-29 (п. 8.3.6).

Примечание: Допускается проводить проверку стабильности градуировочной характеристики по результатам измерений одного или нескольких градуировочных растворов ХОП и ПХБ. Перечень веществ, по которым проводят контроль, устанавливают в лаборатории.

Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное значение массовой концентрации отличается от аттестованного значения не более чем на 20 %, а время удерживания определяемого вещества в градуировочном растворе 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.

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

8.5. Установление поправочных коэффициентов ХОП, ПХБ и свидетелей, учитывающих потери при пробоподготовке

Образцы для установления поправочных коэффициентов, учитывающих потери при пробоподготовке, представляют собой смеси, аттестованные по процедуре приготовления, с аттестованными значениями ХОП, ПХБ и свидетелей, соответствующими нижней, верхней границам и середине диапазона измерений. Для приготовления образцов используют пробы почвы или других твердых объектов, содержащие ХОП и ПХБ в массовых долях меньше нижней границы измерений (для каждого определяемого вещества). Для этого дополнительно с каждой серией образцов проводят анализ

"холостой пробы": 10 г отобранной почвы подвергают процедуре подготовки пробы по п. 9.4 и выполняют измерения по п. 9.5.

Для установления поправочных коэффициентов, учитывающих потери при пробоподготовке, 10 г пробы почвы помещают в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$, вводят микрошприцем растворы ХОП, ПХБ и свидетелей с аттестованными значениями, закрывают пробкой, встряхивают и оставляют в покое на 30–60 мин. Далее процесс пробоподготовки проводят по п. 9.4.2. Для определения поправочных коэффициентов для всего диапазона измерения такую процедуру повторяют для каждой аттестованной смеси с содержанием ХОП, ПХБ и свидетелей вблизи нижней, верхней границ и середины диапазона измерений.

Полученный экстракт хроматографируют и определяют массовую долю каждого определяемого вещества в образце твердого объекта, подвергнутого процедуре пробоподготовки. Затем вычисляют поправочные коэффициенты извлечения $К_i$ ХОП и ПХБ и $К_{св.i}$ свидетелей, учитывающие потери при пробоподготовке, как отношение измеренного значения массовой доли ХОП, ПХБ и свидетелей в образце, подвергнутом процедуре пробоподготовки, к аттестованному значению массовой доли этого вещества в образце по формуле:

$$K_i = \frac{X_i}{C_i} \quad \text{и} \quad K_{св.i} = \frac{X_{св.i}}{C_{св.i}}$$

где X_i – измеренное значение массовой доли определяемого вещества в *i*-ом образце, мг/кг;

C_i – аттестованное значение массовой доли определяемого вещества в *i*-ом образце, мг/кг;

$X_{св.i}$ – измеренное значение массовой доли свидетеля в *i*-ом образце, мг/кг;

$C_{св.i}$ – аттестованное значение массовой доли свидетеля в *i*-ом образце, мг/кг;

Для каждой выбранной точки диапазона измерений используют не менее 10 образцов с одинаковой массовой концентрацией и рассчитывают $К_i$ ХОП и ПХБ и $К_{св.i}$ свидетелей для каждого выбранного результата.

Усредненный коэффициент извлечения $К_{icp}$ ХОП и ПХБ для всего диапазона измерений рассчитывают как среднее арифметическое значение полученных коэффициентов $К_i$.

Усредненный коэффициент извлечения свидетеля $К_{св.icp}$ рассчитывается аналогично.

Затем рассчитывают поправочный коэффициент (К) по формуле:

$$K = \frac{K_{icp}}{K_{св.icp}}$$

Поправочный коэффициент обязательно устанавливают при внедрении методики и используют при обработке результатов измерений (см. п. 10).

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений массовых концентраций ХОП и ПХБ осуществляют следующие операции.

9.1. Подготовка реактивов

9.1.1.Проверка чистоты гексана. Проверку чистоты каждой новой партии очищенного гексана осуществляют с помощью хроматографа. Для этого в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 10 $см^3$ гексана и упаривают до объема ~ 3 $см^3$ на песчаной бане при температуре 65±5 °С в токе воздуха. Остаток экстракта переносят в мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$, упаривают до конечного объема 1 $см^3$. Затем экстракт помещают во флакон вместимостью 1,5–2 $см^3$, герметично закрывают и анализируют в условиях хроматографирования пробы. Гексан считают пригодным при отсутствии на хроматограмме пиков, мешающих определению ХОП и ПХБ.

Примечание: В случае необходимости дополнительной очистки гексана в лаборатории гексан перегоняют с помощью установки (см. п. 2.2.12), отбрасывая первую и последнюю порцию оттона.

9.1.2. Приготовление раствора гидрокарбоната натрия молярной концентрацией 0,1 моль/$дм^3$. В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, содержащую 50–60 $см^3$ дистиллированной воды, помещают 8,5 г кристаллического гидрокарбоната натрия, перемешивают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор хранят при комнатной температуре не более 3 месяцев.

9.3. Подготовка аппаратуры

Хромато-масс-спектрометрическую систему и автоматический пробоотборник выводят на рабочий режим в соответствии с условиями, указанными в п. 8.1. На компьютере в программе управления активизируют метод анализа.

9.4. Подготовка пробы

9.4.1. 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 бумаге или кальке 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.

9.4.2. Подготовка пробы к анализу. 10 г пробы твердого объекта помещают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 $см^3$. Добавляют к навеске 0,050 $см^3$ промежуточного раствора свидетелей № 1 в ацетоне с массовой концентрацией 0,01 мг/$см^3$, что составляет 0,0005 мг

каждого свидетеля, приливают 10 см^3 ацетона и 10 см^3 гексана, закрывают пробкой и помещают в ультразвуковую баню на 30 мин. После разделения слоев (~5 мин) образовавшуюся сверху гексановую жидкую фазу переливают в делительную воронку вместимостью 250 см^3, пробу и посуду обмывают (5–10) см^3 гексана, присоединяют смыв к экстракту в делительной воронке и добавляют примерно 20 см^3 дистиллированной воды. Делительную воронку устанавливают в кольцо штатива и оставляют в покое до разделения фаз (~10 мин).

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 кислоты сливают, а к органическому слою приливают еще 6–8 см^3 кислоты. Очистку гексанового слоя концентрированной серной кислотой проводят до тех пор, пока сернокислый слой не будет оставаться бесцветным.

Очищенный экстракт промывают сначала дистиллированной водой (10–15 см^3), затем 0,1 моль/дм^3 раствором гидрокарбоната натрия (8–10 см^3) и снова дистиллированной водой (10–15 см^3) до нейтральной реакции промывных вод (pH промывных вод определяют с помощью универсальной индикаторной бумаги), очищенный и промытый гексановый экстракт фильтруют через натрий сернокислый (5–7 г) и собирают в колбу вместимостью 50 см^3. Натрий сернокислый промывают 2 раза гексаном порциями по 2 см^3, смыв присоединяют к экстракту.

Примечание: Допускается очистка экстракта другими способами, эффективность которых не хуже, чем у вышеуказанных.

Очищенный и осушенный экстракт упаривают на песчаной бане при температуре 65±5 °С в токе воздуха до объема ~3 см^3, переносят в мерную пробирку вместимостью 10 см^3. Колбу из-под экстракта обмывают 1–2 см^3 гексана, смыв добавляют в ту же пробирку и упаривают до конечного объема 1 см^3 на песчаной бане при температуре 65±5 °С в токе воздуха до объема 1 см^3. Затем экстракт помещают во флакон вместимостью 1,5–2 см^3 и герметично закрывают.

9.4.3. Определение влажности пробы твердого объекта. Навеску пробы 15–20 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. Измерение считается законченным, если разность результатов 2-х последующих взвешиваний не превышает 0,1 г (значение влажности образца используют при расчетах массовых долей ХОП и ПХБ в твердых объектах).

9.5. Проведение измерений

Полученные экстракты хроматографируют в тот же день. В случае невозможности немедленного проведения измерения экстракты хранят в герметично закрытых флаконах вместимостью 1,5–2 $см^3$ в холодильнике при температуре (2–10) °С не более месяца. Экстракты, хранившиеся в холодильнике, перед выполнением измерений выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Измерения ХОП и ПХБ осуществляют в режиме селективного детектирования и/или полного сканирования. Идентификацию соединений проводят в соответствии с табл. 4, соблюдая следующие правила:

- относительная интенсивность пиков 3-х ионов (1-го основного и 2-х подтверждающих) на хроматограмме не должна отличаться более чем на 20% от относительной интенсивности этих пиков в справочном масс-спектре. Справочный масс-спектр может быть получен при хроматографировании градуировочного раствора на ГХ/МС-системе или взят из справочной библиотеки;
- время удерживания не должно отличаться от установленного при градуировке более чем на 20 с.

На хроматограмме измеряют площади пиков основного иона (табл. 4) каждого анализируемого вещества и свидетеля. Результаты измерений обрабатывают в соответствии с п. 10.

В случае, когда массовая концентрация в экстракте выше массовой концентрации максимальной точки градуировочной характеристики, экстракт следует разбавить гексаном и провести измерение массовой концентрации разбавленной пробы. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления.

Таблица 4 - Масс-спектрометрические характеристики ХОП и ПХБ

Наименование определяемого вещества	Массовые числа ионов, а.е.м.	
	Основной ион	Подтверждающие ионы
альфа-ГХЦГ	180,9	218,9; 109,0
Гексахлорбензол	283,8	141,9; 248,8
бета-ГХЦГ	180,9	218,9; 109,0
гамма-ГХЦГ (линдан)	180,9	186,0; 109,0
ПХБ-29	255,9	186,0; 258,0
ПХБ-28	255,9	186,0; 258,0
Гептахлор	271,8	100,0; 236,8
ПХБ-52	292	290,0; 220

Наименование определяемого вещества	Массовые числа ионов, а.е.м.	
	Основной ион	Подтверждающие ионы
Альдрин	66,0	262,8; 292,9
ПХБ-101	254	256,0; 184
4,4′-ДДЕ	246,0	176,0; 281,0
ПХБ-81	292	290; 220
Дильдрин	79,1	262,8; 107,9
ПХБ-77	292	290; 220
Эльдрин	262,8	81,0; 244,9
4,4′-ДДД	235,0	165,1; 199,0
2,4′-ДДТ	235,0	165,1; 199,0
ПХБ-118	254	256; 184
ПХБ-153	290	218; 145
4,4′-ДДТ	235,0	165,1; 199,0
ПХБ-138	290	288; 145
ПХБ-126	254	256; 184
ПХБ-166	290	218; 145
Метоксихлор	227,1	152,1; 274,1
ПХБ-180	162	252; 144
ПХБ-169	290	218; 145

Примечание: органические вещества перечислены в порядке возрастания времен удерживания.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Для каждой пробы рассчитывают поправочный коэффициент ($К_{пр}$), зависящий от свойств анализируемого твердого объекта и учитывающий потери при пробоподготовке, по формуле:

$$K_{пр} = \frac{X_{св}}{C_{св.}}$$

где $К_{пр}$ – поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке анализируемой пробы;

$X_{св}$ – измеренное значение массовой доли свидетеля в образце, мг/кг;

$C_{св}$ – аттестованное значение массовой доли свидетеля в образце, мг/кг.

Расчет содержания ХОП и ПХБ в пробе выполняют с помощью управляющей программы в соответствии с градуировочной характеристикой с учетом концентрирования и потерь при пробоподготовке по формуле:

$$X = \frac{S_x \times V_э \times 100}{A \times K \times K_{пр} \times M \times (100 - W)} \times 1000,$$

где X – массовая доля определяемого вещества в пробе, мг/кг;

S_x – площадь пика определяемого вещества в экстракте, мВ*с;

$V_э$ – объем экстракта, $см^3$;

A – относительный градуировочный коэффициент, мВ*с*$см^3$/мг (см. п. 8.4);

K – поправочный коэффициент (см. п. 8.5);

$K_{пр}$ – поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке анализируемой пробы;

M – масса образца, отобранного для анализа, г;

W – влажность образца, %.

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

где m_1 – масса чашки с навеской до высушивания, г;

m_2 – масса чашки с навеской после высушивания, г;

m – масса чашки, г.

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:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \frac{X_1 + X_2}{2},$$

где r – значение предела повторяемости (см. табл. 5).

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 контроля результатов измерений отбирают каждую десятую пробу (но не менее 1) и проводят для нее два параллельных определения. Проверку приемлемости результатов измерений осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r), приведенного в табл. 5.

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух

лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot R \frac{X_1 + X_2}{2},$$

где R - предел воспроизводимости. Значения R приведены в табл. 5.

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение.

Т а б л и ц а 5 - Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений (при вероятности P=0,95

Наименование ХОП или ПХБ, диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости r, %	Предел воспроизводимости, R, %
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
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.	14	67
ДДЕ		
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.	14	67

Наименование ХОП или ПХБ, диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости r, %	Предел воспроизводимости, R, %
4,4'-ДДТ		
от 0,001 до 0,05 вкл.	48	84
св. 0,05 до 0,5 вкл.	31	64
Дильдрин		
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		
от 0,001 до 0,05 вкл.	45	84
св. 0,05 до 0,5 вкл.	25	64
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
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	61
ПХБ-138		
от 0,001 до 0,05 вкл.	59	81
св. 0,05 до 0,5 вкл.	59	67

Наименование ХОП или ПХБ, диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости r, %	Предел воспроизводимости, R, %
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

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений в протоколе представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/кг}, P = 0,95$$

где $\Delta = \delta * 0,01 * X$,

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

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

при содержании от 0,001 мг/кг до 0,01 мг/кг - 0,0001 мг/кг;
свыше 0,01 мг/кг до 0,1 мг/кг - 0,001 мг/кг;
свыше 0,1 мг/кг - 0,01 мг/кг.

12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль стабильности результатов измерений путем контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, промежуточной прецизионности и погрешности;
- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений путем оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур (с использованием метода добавок, с использованием образцов для контроля и т.п.), а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

12.2. Оперативный контроль процедуры измерений с применением образцов для контроля.

Образцами для контроля являются пробы анализируемых по методике твердых объектов, в которые вводят определенные объемы аттестованных растворов ХОП и ПХБ. Для приготовления образцов для контроля используют пробы, в которых содержание ХОП и ПХБ меньше нижней границы диапазона измерений.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры Кк с нормативом контроля К.

Результат контрольной процедуры Кк (мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$Кк = |X - C|,$$

где X – результат контрольного измерения массовой доли ХОП (ПХБ) в образце для контроля, мг/кг;

С – аттестованное значение образца для контроля, мг/кг.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_л, \text{ мг/кг}$$

где $\Delta_л$ – характеристика погрешности результата измерений, установленная в лаборатории при реализации методики, соответствующая аттестованному значению определяемого вещества в образце для контроля, мг/кг.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$Кк \leq К$$

При невыполнении условия эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Примечание: При внедрении методики допускается рассчитывать значение характеристики погрешности результатов измерений при реализации методики в лаборатории по формуле:

$$\Delta = \delta \times 0{,}01 \times C;$$

где Δ – значение приписанной характеристики погрешности измерения, соответствующее аттестованному значению (мг/кг);

δ – характеристика погрешности, %. Значения δ приведены в табл. 2.

12.3. Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода добавок.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры Кк с нормативом контроля Кд.

Результат контрольной процедуры Кк (мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$Кк = |X' - X - C|,$$

где X' – результат контрольного измерения массовой доли ХОП и ПХБ в пробе с известной добавкой, мг/кг;

X – результат контрольного измерения массовой доли ХОП и ПХБ в рабочей пробе, мг/кг;

C – величина добавки, мг/кг.

В качестве добавки используют аттестованный раствор ХОП и ПХБ, который вводят в исходную пробу твердого объекта.

Норматив контроля Кд (мг/кг) рассчитывают по формуле

$$K_д = \sqrt{(\Delta'_{лк})^2 + (\Delta_{лх})^2},$$ где

$\Delta'_{лк}$, $\Delta_{лх}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующей массовой доле ХОП и ПХБ в пробе с добавкой и в рабочей пробе, соответственно.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$Кк \leq Кд$$

При невыполнении условия эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Примечание: При внедрении методики допускается рассчитывать значение характеристики погрешности результатов измерений при реализации методики в лаборатории по формуле:

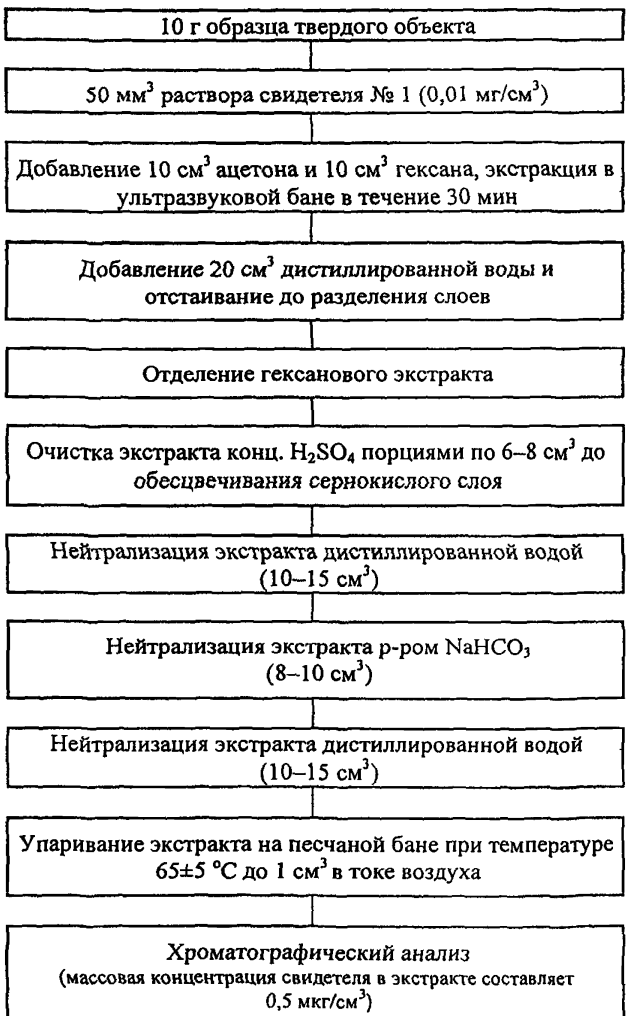
$\Delta_л = 0{,}84\Delta$, где Δ – значение приписанной характеристики погрешности измерения, соответствующее содержанию компонента в рабочей пробе и пробе с добавкой (мг/кг);

$\Delta = \delta \times 0{,}01 \times X(X')$;

δ – характеристика погрешности, %. Значения δ приведены в табл. 2.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Блок-схема анализа ХОП и ПХБ в твердых объектах



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.03.11.99 2007

Методика выполнения измерений массовых долей хлорорганических пестицидов (ХОП) и полихлорированных бифенилов (ПХБ) в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом хромато-масс-спектрометрии,

наименование измеряемой величины; объекта и метода измерений

разработанная Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО "РОСА",

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 2 листах

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Р.Ю. Герентьев

Дата выдачи: 17.12.2007г.

Срок действия:

МП

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

METRON

Приложение к свидетельству № 223.1.03.11.99 / 2007
об аттестации методики выполнения измерений
массовых долей хлорорганических пестицидов (ХОП) и полихлорированных бифенилов (ПХБ) в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом хромато-масс-спектрометрии

1. Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Наименование определяемого ХОП или ПХБ, диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности [1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %
Альдрин			
от 0,001 до 0,05 вкл.	14	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	13	23	46
Альфа-ГХЦГ			
от 0,001 до 0,05 вкл.	14	28	56
св. 0,05 до 0,5 вкл.	13	24	48
Бета-ГХЦГ			
от 0,001 до 0,05 вкл.	10	28	56
св. 0,05 до 0,5 вкл.	10	24	48
Гамма-ГХЦГ			
от 0,001 до 0,05 вкл.	16	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	13	24	48
Гексахлорбензол			
от 0,001 до 0,05 вкл.	20	30	60
св. 0,05 до 0,5 вкл.	20	23	46
Гептахлор			
от 0,001 до 0,05 вкл.	14	30	60
св. 0,05 до 0,5 вкл.	14	24	48
ДДД			
от 0,001 до 0,05 вкл.	15	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	5	24	48
ДДЕ			
от 0,001 до 0,05 вкл.	15	28	56
св. 0,05 до 0,5 вкл.	11	24	48
2,4'-ДДТ			
от 0,001 до 0,05 вкл.	15	28	56
св. 0,05 до 0,5 вкл.	5	24	48
4,4'-ДДТ			
от 0,001 до 0,05 вкл.	17	30	60
св. 0,05 до 0,5 вкл.	11	23	46
Дильдрин			
от 0,001 до 0,05 вкл.	19	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	12	23	46
Метоксихлор			
от 0,001 до 0,05 вкл.	15	28	56
св. 0,05 до 2 вкл.	15	23	46
Эльдрин			
от 0,005 до 0,05 вкл.	16	30	60
св. 0,05 до 0,5 вкл.	9	23	46

Наименование определяемого ХОП или ПХБ, диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности*) (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %
ПХБ-28			
от 0,001 до 0,05 вкл.	19	30	60
св. 0,05 до 0,5 вкл.	12	23	46
ПХБ-52			
от 0,001 до 0,05 вкл.	16	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	16	23	46
ПХБ-77			
от 0,001 до 0,05 вкл.	16	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	8	23	46
ПХБ-81			
от 0,001 до 0,05 вкл.	16	30	60
св. 0,05 до 0,5 вкл.	8	23	46
ПХБ-101			
от 0,001 до 0,05 вкл.	17	30	60
св. 0,05 до 0,5 вкл.	11	25	50
ПХБ-118			
от 0,001 до 0,05 вкл.	13	28	56
св. 0,05 до 0,5 вкл.	8	24	48
ПХБ-126			
от 0,001 до 0,05 вкл.	19	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	12	22	44
ПХБ-138			
от 0,001 до 0,05 вкл.	21	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	21	24	48
ПХБ-153			
от 0,001 до 0,05 вкл.	17	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	17	23	46
ПХБ-169			
от 0,001 до 0,05 вкл.	17	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	17	23	46
ПХБ-180			
от 0,001 до 0,05 вкл.	10	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	10	24	48
ПХБ-29 (свидетель)			
от 0,001 до 0,05 вкл.	17	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	15	24	48
ПХБ-166 (свидетель)			
от 0,001 до 0,05 вкл.	18	29	58
св. 0,05 до 0,5 вкл.	9	23	46

*) Соответствует относительной расширенной неопределенности с коэффициентом охвата k=2

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0.95

Наименование определяемого ХОП или ПХБ, диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
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
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		
0,001 до 0,05 вкл.	42	81
св. 0,05 до 0,5 вкл.	14	67
ДДЕ		
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.	14	67
4,4'-ДДТ		
от 0,001 до 0,05 вкл.	48	84
св. 0,05 до 0,5 вкл.	31	64
Дильдрин		
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		
от 0,005 до 0,05 вкл.	45	84
св. 0,05 до 0,5 вкл.	25	64
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

Наименование определяемого ХОП или ПХБ, диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
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
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	61
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

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Старший научный сотрудник
лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» Кочергина О.В. Кочергина

gost.e-ecolog.ru