ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКОМУ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ И АТОМНОМУ НАДЗОРУ

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

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ ДОЛЕЙ ФЕНОЛА И ФЕНОЛПРОИЗВОДНЫХ В ПОЧВАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД И ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.60-09

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

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовых долей фенола и фенолопроизводных в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод, отходах производства и потребления (далее «в твердых объектах») в диапазоне 0,01—1,0 мг/кг.

Перечень определяемых веществ приведен в табл. 1.

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости

Наименование вещества, 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, %
Фенол от 0,01 до 1,0 вкл.	19	28	56
м-Крезол (3-метилфенол) от 0,01 до 1,0 вкл.	25	29	58
о-Крезол (2-метилфенол) от 0,01 до 1,0 вкл.	19	29	58
п-Крезол (4-метилфенол) от 0,01 до 1,0 вкл.	25	30	60
2,6-Ксиленол (2,6-диметилфенол) от 0,01 до 1,0 вкл.	21	28	56
2-Хлорфенол от 0,01 до 1,0 вкл.	23	29	58
2,4-Дихлорфенол от 0,01 до 1,0 вкл.	19	28	56
2,4,5-Трихлорфенол от 0,01 до 1,0 вкл.	17	28	56
2,4,6-Трихлорфенол от 0,01 до 1,0 вкл.	28	30	60
Пентахлорфенол от 0,01 до 1,0 вкл.	24	30	60
Фенол-d6 (свидетель) от 0,01 до 1,0 вкл.	24	29	58
2-Хлорфенол-d4, (свидетель) от 0,01 до 1,0 вкл.	25	29	58

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

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 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 хромато-масс-спектрометрическую систему любой другой марки или газовый хроматограф с электронозахватным детектором, позволяющие 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 0,001; 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 5 $см^3$ 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) фенола, 2,4-дихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола и пентахлорфенола с содержанием основного вещества не менее 98 % или в виде раствора в этаноле 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. Органические вещества *о*-крезол, *м*-крезол, *п*-крезол, 2,6-ксиленол, 2,4,5-трихлорфенол, фенол-d6, 2-хлорфенол-d4 и 2-хлорфенол с содержанием основного вещества не менее 98 % или аттестованные растворы с относительной погрешностью не более 4 %, производства фирм "Supelco", "ChemService" или любой другой.

Примечание: Фенол-d6, 2-хлорфенол-d4 используются в качестве свидетелей для контроля полноты извлечения определяемых веществ на различных стадиях подготовки пробы и выполнения измерений, допускается применение других свидетелей.

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

2.2. Вспомогательные устройства

2.2.1. Баня песчаная с температурным режимом 50–100 °С, снабженная регулятором температуры, например, фирмы "Gerhardt", Германия.

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

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

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

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

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

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

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

2.2.9. Принтер любой.

2.2.10. Ступки и пестики фарфоровые по ГОСТ 9147.

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

2.2.12. Устройство для встряхивания емкостей с жидкостью любого типа, например, шюттель-аппарат на 6 мест для делительных воронок вместимостью 0,25 $дм^3$ фирмы "Agitelec", Франция.

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.

2.2.17. Центрифуга с комплектом пробирок вместимостью 30–100 $см^3$ со скоростью вращения 3000–8000 об/мин (рекомендуется использовать для отделения взвеси пробы твердого объекта при пробоподготовке).

2.2.18. 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.

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.

2.4. 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. Метанол, х.ч. по ГОСТ 6995.

2.4.6. Натрий гидроокись, ч. по ГОСТ 4328.

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

2.4.8. Уксусный ангидрид, ч. по ГОСТ 5818.

Допускается использовать импортные реактивы при условии, что их квалификация не хуже, чем у выше указанных.

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения массовых долей фенола и фенолопроизводных выполняют методом газовой хроматографии с использованием масс-спектрометрического детектора после извлечения водным раствором щелочи, дериватизации уксусным ангидридом и экстракции определяемых веществ из твердых объектов гексаном 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

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	(60–100) °С
выдержка при начальной температуре	(2–10) мин
скорость нагрева	(5–10) °С/мин
конечная	(250–280) °С
выдержка при 310 °С	(2–5) 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. Исходные градуировочные растворы фенола, фенола-d6, *о*-крезола, *м*-крезола, *п*-крезола, 2,6-ксиленола, 2-хлорфенола, 2-хлорфенола-d4, 2,4-дихлорфенола, 2,4,5-трихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола и пентахлорфенола в ацетоне с массовой концентрацией 10 мг/$см^3$ готовят весовым способом.

Примечание: Допускается в качестве исходных растворов использовать аттестованные растворы.

Исходные градуировочные растворы хранят не более 1 года в холодильнике при температуре –(12–24) °С в герметично закрытых флаконах. Перед использованием исходные градуировочные растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

8.3.2. Основной градуировочный раствор суммы фенолов в ацетоне с массовой концентрацией 0,1 мг/$см^3$ каждого компонента готовят следующим образом. В мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ последовательно вносят по 0,1 $см^3$ исходных растворов фенола, *о*-крезола, *м*-крезола, *п*-крезола, 2,6-ксиленола, 2-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола, 2,4,5-трихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола и пентахлорфенола и доводят объем раствора до метки ацетоном.

Основной градуировочный раствор хранят не более 6 месяцев при температуре –(12–24) °С в герметично закрытом флаконе. Перед использованием основной градуировочный раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

8.3.3. Промежуточный градуировочный раствор с массовой концентрацией каждого компонента 0,01 мг/$см^3$ готовят путем разбавления основного градуировочного раствора суммы фенолов ацетоном. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 1 $см^3$ основного градуировочного раствора с концентрацией 0,1 мг/$см^3$ и доводят объем раствора до метки ацетоном.

Промежуточный градуировочный раствор хранят не более 6 месяцев при температуре –(12–24) °С в герметично закрытом флаконе. Перед использованием промежуточный градуировочный раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

8.3.4. Градуировочные растворы фенолов и свидетелей с массовой концентрацией каждого компонента 0,0001–0,0005–0,001–0,005–0,01 мг/$см^3$ гото-

вят из промежуточного градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3 непосредственно перед проведением измерений по п. 8.4.

8.3.5. Приготовление растворов свидетеля. Основной градуировочный раствор суммы свидетелей фенола-d6 и 2-хлорфенола-d4 в ацетоне с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 каждого компонента готовят следующим образом. В мерную колбу вместимостью 10 см^3 последовательно вносят по 0,1 см^3 исходных растворов фенола-d6 и 2-хлорфенола-d4 и доводят объем раствора до метки ацетоном.

Основной градуировочный раствор суммы свидетелей хранят не более 6 месяцев при температуре –(12–24) °С в герметично закрытом флаконе. Перед использованием основной градуировочный раствор суммы свидетелей выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

8.3.6. Промежуточный градуировочный раствор свидетелей с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3 готовят путем разбавления основного градуировочного раствора суммы свидетелей. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1 см^3 основного градуировочного раствора суммы свидетелей с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 и доводят объем раствора до метки ацетоном. Непосредственно перед пробоподготовкой (см. п. 9.3.2) добавляют в пробу 0,1 см^3 промежуточного градуировочного раствора свидетелей (в массовых долях содержание свидетелей в пробе равно 0,1 мг/кг).

Промежуточный градуировочный раствор свидетелей хранят не более 3 месяцев при температуре –(12–24) °С в герметично закрытом флаконе. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

8.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировку хромато-масс-спектрометра проводят в условиях выполнения измерений.

Для проведения градуировки прибора готовят градуировочные растворы фенолов и свидетелей с массовыми концентрациями каждого компонента 0,0001–0,0005–0,001–0,005–0,01 мг/см^3. Для этого в 5 делительных воронок вместимостью 250 см^3 добавляют по 20 см^3 раствора гидроокиси натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (п. 9.3) и по 10 см^3 гексана. Затем микрошприцем вводят последовательно 0,01–0,05–0,1–0,5–1,0 см^3 промежуточных градуировочных растворов фенолов (п. 8.3.3.) и свидетелей (п. 8.3.6) с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3. Воронки встряхивают на шюттель-аппарате в течение 20 мин со скоростью 60–80 колебаний в мин. После остановки шюттель-аппарата делительные воронки оставляют в покое на 5–10 мин до разделения фаз. Затем гексановый слой отбрасывают, а к водному добавляют по 1 см^3 уксусного ангидрида, по 10 см^3 гексана, по 1 см^3 метанола и снова встряхивают в течение 20 мин. После разделения фаз гексановые экстракты переносят в конические колбы вместимостью 50 см^3. Затем экстракты упаривают на песчаной бане при температуре 60±5 °С в токе воздуха до объема ~ 3 см^3. После этого экстракты количественно переносят в пробирки, колбы обмывают 1–2 см^3 гек-

сана, смывы добавляют к соответствующим экстрактам и осторожно упаривают экстракты до объема 1 $см^3$. Затем экстракты помещают во флаконы вместимостью 2 $см^3$ и герметично закрывают.

Полученные экстракты хроматографируют в тот же день. Если такой возможности нет, экстракты хранят в холодильнике при температуре 2–10 °С не более месяца. Экстракты, хранившиеся в холодильнике, перед анализом выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Каждый из пяти градуировочных растворов хроматографируют дважды при условиях, указанных в п. 8.1, предварительно установив компьютер в режим измерения факторов отклика по методу абсолютной градуировки.

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 при измерении серии проб по результатам хроматографирования одного или нескольких градуировочных растворов или свидетелей, например, фенола-d6 (п. 8.3.6). 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, учитывающих потери при пробоподготовке

Образцы для установления поправочных коэффициентов, учитывающего потери при пробоподготовке, представляют собой смеси, аттестованные по процедуре приготовления с аттестованными значениями фенола и фенолопроизводных и свидетелей, соответствующими нижней, верхней границам и середине диапазона измерений. Для приготовления образцов используют пробы почвы или других твердых объектов, содержащие фенол и фенолопроизводные

в массовых долях меньше нижней границы измерения (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. 9.3. и выполняют измерения по п. 9.5.

Для установления поправочных коэффициентов, учитывающего потери при пробоподготовке, 10 г пробы почвы помещают в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$, вводят микрошприцем растворы фенола, фенолопроизводных и свидетелей с аттестованными значениями, закрывают пробкой, встряхивают и оставляют в покое на 30–60 мин. Далее процесс пробоподготовки проводят по п. 9.3.2. Для определения поправочных коэффициентов для всего диапазона измерения такую процедуру повторяют для каждой аттестованной смеси с содержанием фенола и фенолопроизводных 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 $К_i$ фенола, фенолопроизводных и $К_{св.i}$ свидетелей, учитывающие потери при пробоподготовке, как отношение измеренного значения массовой доли фенола, фенолопроизводных 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 $К_i$ фенола, фенолопроизводных и $К_{свi}$ свидетелей для каждого выбранного результата.

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

Усредненный коэффициент извлечения свидетелей $К_{св.icp}$ рассчитывают аналогично.

Затем рассчитывают поправочный коэффициент 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 фенолов и фенолопроизводных осуществляют следующие операции.

9.1. Подготовка реактивов

Проверка чистоты гексана. Проверку чистоты каждой новой партии очищенного гексана осуществляют с помощью хроматографического анализа. 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 60±5 °С в токе воздуха. Остаток экстракта переносят в мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$, упаривают до конечного объема 1 $см^3$ и анализируют в условиях хроматографирования пробы. Гексан считают пригодным при отсутствии на хроматограмме пиков, мешающих определению фенола и фенолопроизводных.

Примечание: В случае необходимости дополнительной очистки гексана в лаборатории гексан перегоняют с помощью установки (см. п. 2.2.11), отбрасывая первую и последнюю порцию отгона.

9.2. Приготовление раствора гидроокиси натрия молярной концентрацией 0,1 моль/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, содержащую 100–150 $см^3$ дистиллированной воды, помещают 4,0 г кристаллического гидроокиси натрия, перемешивают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор хранят при комнатной температуре не более 3 месяцев.

9.3. Подготовка пробы

9.3.1. 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.

9.3.2. Подготовка пробы к анализу. 10 г пробы твердого объекта помещают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 $см^3$. Добавляют к навеске 0,1 $см^3$ промежуточного раствора свидетелей с массовой концентрацией 0,01 мг/$см^3$ в ацетоне, что составляет 0,001 мг каждого свидетеля, приливают 20 $см^3$ раствора щелочи NaOH (0,1 моль/$дм^3$), перемешивают 20 мин с помощью стеклянной палочки или магнитной мешалки и оставляют на 20 мин для разделения фаз. Затем верхний слой сливают в пробирку и с помощью центрифуги со скоростью 6000–8000 об/мин за 5 мин отделяют водную фракцию от осадка и сливают ее в делительную воронку. Затем добавляют 10 $см^3$ гекса-

на, воронку встряхивают на шюттель-аппарате в течение 20 мин со скоростью 60–80 колебаний в мин. После остановки шюттель-аппарата делительную воронку оставляют в покое на 5–10 мин до разделения фаз. Затем гексановый слой отбрасывают, а к водному добавляют 1 $см^3$ уксусного ангидрида, 10 $см^3$ гексана и снова встряхивают в течение 20 мин, потом добавляют 1 $см^3$ метанола. После разделения фаз гексановый экстракт сливают в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$, пропуская через воронку с безводным сульфатом натрия.

Затем экстракт упаривают на песчаной бане при температуре 60±5 °С в токе воздуха до объема ~ 3 $см^3$. После этого экстракт количественно переносят в мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$, колбу обмывают 1–2 $см^3$ гексана, смыв добавляют к экстракту и осторожно упаривают экстракт до объема 1 $см^3$. Затем экстракт помещают во флакон вместимостью 2 $см^3$ и герметично закрывают.

9.3.3. 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 фенола и фенолопроизводных в твердых объектах).

9.4. 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.

9.5. Проведение измерений

Полученные экстракты хроматографируют в тот же день. В случае невозможности немедленного проведения измерения экстракты хранят в герметично закрытых флаконах вместимостью 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 фенола и фенолопроизводных осуществляют в режиме селективного детектирования. Идентификацию соединений проводят в соответствии с табл. 2, 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. 2) 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 2

Масс-спектрометрические характеристики фенола и фенолопроизводных

Наименование определяемого вещества	Массовые числа ионов, а.е.м.	
	Основной ион	Подтверждающие ионы
Фенол	94	136; 66
Фенол-d6 (свидетель)	99,1	71,1; 100
о-Крезол (2-метилфенол)	108	107; 150
п-Крезол (4-метилфенол)	108	107; 150
м-Крезол (3-метилфенол)	108	107; 150
2-Хлорфенол	128	130; 170
2-Хлорфенол-d4, (свидетель)	132	68; 93
2,6-Ксиленол (2,6-диметилфенол)	122	107; 121
2,4-Дихлорфенол	162	164; 203,9
2,4,6-Трихлорфенол	195,9	197,9; 199,9
2,4,5-Трихлорфенол	195,9	197,9; 199,9
Пентахлорфенол	265,8	267,8; 263,9

Примечание: 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 фенола, фенолопроизводных в пробе выполняют с помощью программы управления 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 навески, 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. 3).

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. 3.

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. 3.

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

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. 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. 1).

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

при массовой доле от 0,01 мг/кг до 0,1 мг/кг - 0,001 мг/кг;

свыше 0,1 мг/кг до 1,0 мг/кг - 0,01 мг/кг;

свыше 1,0 мг/кг до 10 мг/кг - 0,1 мг/кг;

свыше 10 мг/кг - 1,0 мг/кг.

Таблица 3

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений (при вероятности P=0,95)

Наименование вещества и диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Фенол от 0,01 до 1,0 вкл.	53	78
м-Крезол (3-метилфенол) от 0,01 до 1,0 вкл.	70	81
о-Крезол (2-метилфенол) от 0,01 до 1,0 вкл.	53	81
п-Крезол (4-метилфенол) от 0,01 до 1,0 вкл.	70	84
2,6-Ксиленол (2,6-диметилфенол) от 0,01 до 1,0 вкл.	59	78
2-Хлорфенол от 0,01 до 1,0 вкл.	64	81
2,4-Дихлорфенол от 0,01 до 1,0 вкл.	53	78
2,4,5-Трихлорфенол от 0,01 до 1,0 вкл.	48	78
2,4,6-Трихлорфенол от 0,01 до 1,0 вкл.	78	84

Наименование вещества и диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Пентахлорфенол от 0,01 до 1,0 вкл.	67	84
Фенол-d6 (свидетель) от 0,01 до 1,0 вкл.	67	81
2-Хлорфенол-d4, (свидетель) от 0,01 до 1,0 вкл.	70	81

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 фенола и фенолопроизводных. Для приготовления образцов для контроля используют пробы, в которых содержание фенола и фенолопроизводных 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 фенола и фенолопроизводных в образце для контроля, мг/кг;

C – 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 зна-

чению определяемого вещества в образце 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 фенола и фенолопроизводных в пробе с известной добавкой, мг/кг;

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

C – величина добавки, мг/кг.

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

Норматив контроля Кд (мг/кг) рассчитывают по формуле

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

$\Delta'_{лх}$, $\Delta_{лх}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующей массовой доле фенола и фенолопроизводных 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 фор-

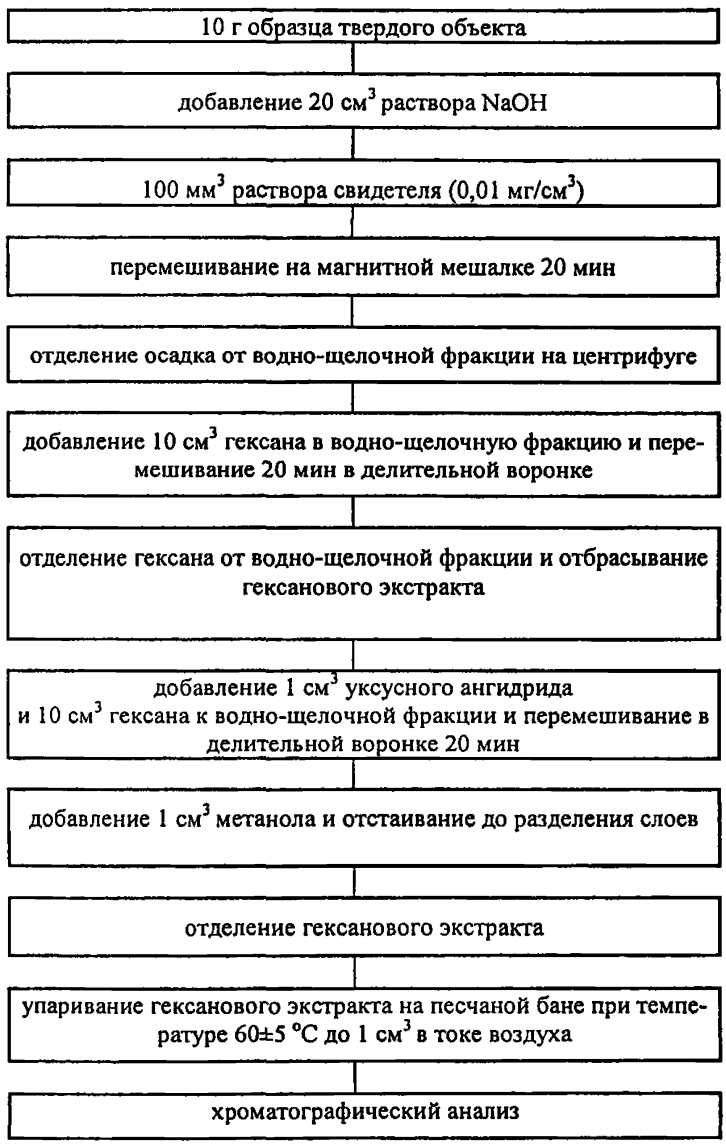
муле: $\Delta_л = 0,84\Delta$, где Δ – значение приписанной характеристики погрешности измерения, соответствующее содержанию компонента в рабочей пробе и пробе с добавкой (мг/кг);

$\Delta = \delta \times 0,01 \times X(X`)$;

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

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Блок-схема анализа фенола и фенолопроизводных 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

№ 223.1.03.11.107 / 2007

Методика выполнения измерений массовых долей фенола и фенолопроизводных в
наименование измеряемой величины; объекта
почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления
и метода измерений
методом хромато-масс-спектрометрии,
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 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Г.И.Терентьев

Дата выдачи: 18.12.2007г.

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 № 223.1.03.11.107 / 2007
об аттестации методики выполнения измерений
массовых долей фенола и фенолопроизводных 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 компонента, 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, %
Фенол от 0,01 до 1 вкл.	19	28	56
м-Крезол (3-метилфенол) от 0,01 до 1 вкл.	25	29	58
о-Крезол (2-метилфенол) от 0,01 до 1 вкл.	19	29	58
п-Крезол (4-метилфенол) от 0,01 до 1 вкл.	25	30	60
2,6-Ксиленол (2,6-диметилфенол) от 0,01 до 1 вкл.	21	28	56
2-Хлорфенол от 0,01 до 1 вкл	23	29	58
2,4-Дихлорфенол от 0,01 до 1 вкл	19	28	56
2,4,5-Трихлорфенол от 0,01 до 1 вкл	17	28	56
2,4,6-Трихлорфенол от 0,01 до 1 вкл	28	30	60
Пентахлорфенол от 0,01 до 1 вкл	24	30	60
Фенол-d6 (свидетель) от 0,01 до 1 вкл	24	29	58
2-Хлорфенол-d4 (свидетель) от 0,01 до 1 вкл	25	29	58

[*] 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 компонента, 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, %
Фенол от 0,01 до 1 вкл.	53	78
м-Крезол (3-метилфенол) от 0,01 до 1 вкл.	70	81
о-Крезол (2-метилфенол) от 0,01 до 1 вкл.	53	81
п-Крезол (4-метилфенол) от 0,01 до 1 вкл.	70	84

Наименование определяемого компонента, 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, %
2,6-Ксиленол (2,6-диметилфенол) от 0,01 до 1 вкл.	59	78
2-Хлорфенол от 0,01 до 1 вкл	64	81
2,4-Дихлорфенол от 0,01 до 1 вкл	53	78
2,4,5-Трихлорфенол от 0,01 до 1 вкл	48	78
2,4,6-Трихлорфенод от 0,01 до 1 вкл	78	84
Пентахлорфенол от 0,01 до 1 вкл	67	84
Фенол-d6 (свидетель) от 0,01 до 1 вкл	67	81
2-Хлорфенол-d4 (свидетель) от 0,01 до 1 вкл	70	81

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