ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



В.В. Новиков

«10» августа 2014 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПНД Ф 14.1:2:3:4.204-04

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
(издание 2014 г.)

gost.e-ecolog.ru

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

Настоящее издание методики действует до выхода нового издания.

Главный инженер ФБУ «ФЦАО»  Е.Е. Троицкая

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру: ФР.1.31.2014.18565

Разработчик:

ЗАО «РОСА»
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35
Телефон: (495) 502-44-22, телефон/факс: (495) 439-57-18
http: //gost.e-ecolog.ru
e-mail: gost.e-ecolog.ru

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику количественного химического анализа проб воды с целью определения хлорорганических пестицидов (далее – ХОП) и полихлорированных бифенилов (далее – ПХБ). Методика распространяется на следующие объекты анализа: воды питьевые (в том числе расфасованные в емкости), природные (поверхностные и подземные, в том числе источники водоснабжения), воды сточные (производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные), воды талые, технические и пробы снежного покрова.

Перечень определяемых веществ приведен в таблице 1.

Методика предназначена для определения ХОП и ПХБ в питьевых и природных водах в диапазоне массовых концентраций от 0,00001 до 0,05 мг/дм^3 и сточных, талых, технических водах и пробах снежного покрова в диапазоне от 0,0001 до 0,05 мг/дм^3. Допускается определять вещества при содержании свыше 0,05 мг/дм^3 с предварительным разбавлением экстракта, но не более чем в 100 раз.

Блок-схема проведения анализа приведена в приложении А.

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

Хлорорганические пестициды (ХОП)	**Полихлорированные бифенилы (ПХБ)**
Альдрин	ПХБ-1 (2-хлорбифенил)
альфа-ГХЦГ (альфа-гексахлорциклогексан)	ПХБ-11 (3,3′-дихлорбифенил)
бета-ГХЦГ (бета-гексахлорциклогексан)	ПХБ-28 (2,4,4′-трихлорбифенил)
гамма-ГХЦГ (линдан) (гамма-гексахлорциклогексан)	ПХБ-29 (2,4,5-трихлорбифенил)
Гептахлор эпоксид (изомер А)	ПХБ-47 (2,2′,4,4′-тетрахлорбифенил)
Гептахлор эпоксид (изомер В)	ПХБ-52 (2,2′5,5′-тетрахлорбифенил)
Гексахлорбензол	ПХБ-77 (3,3′,4,4′-тетрахлорбифенил)
Гептахлор	ПХБ-81 (3,4,4′,5-тетрахлорбифенил)
4,4′-ДДД	ПХБ-101 (2,2′,4,5,5′-пентахлорбифенил)
4,4′-ДДЕ	ПХБ-105 (2,3,3′,4,4′-пентахлорбифенил)

Хлорорганические пестициды (ХОП)	Полихлорированные бифенилы (ПХБ)
2,4′-ДДТ	ПХБ-114 (2,3,4,4′,5-пентахлорбифенил)
4,4′-ДДТ	ПХБ-118 (2,3′,4,4′,5-пентахлорбифенил)
Дильдрин	ПХБ-121 (2,3′,4,5′,6-пентахлорбифенил)
Кельтан	ПХБ-123 (2′,3,4,4′,5-пентахлорбифенил)
Метоксихлор	ПХБ-126 (3,3′,4,4′,5-пентахлорбифенил)
Эльдрин	ПХБ-138 (2,2′,3,4,4′,5′-гексахлорбифенил)
альфа-Хлордан	ПХБ-153 (2,2′,4,4′,5,5′-гексахлорбифенил)
гамма-Хлордан	ПХБ-156 (2,3,3′,4,4′,5-гексахлорбифенил)
	ПХБ-157 (2,3,3′,4,4′,5′-гексахлорбифенил)
	ПХБ-167 (2,3′,4,4′,5,5′-гексахлорбифенил)
	ПХБ-169 (3,3′,4,4′,5,5′-гексахлорбифенил)
	ПХБ-180 (2,2′,3,4,4′,5,5′-гептахлорбифенил)
	ПХБ-185 (2,2′,3,4,5,5′,6-гептахлорбифенил)
	ПХБ-189 (2,3,3′,4,4′,5,5′-гептахлорбифенил)
	ПХБ-194 (2,2′,3,3′,4,4′,5,5′-октахлорбифенил)
	ПХБ-206 (2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6-нонахлорбифенил)
	ПХБ-209 (декахлорбифенил)
Свидетель	ПХБ-166 (2,3,4,4′,5,6-гексахлорбифенил)

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.

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

ГОСТ 2603-79 Реактивы. Ацетон. Технические условия.

ГОСТ 4166-76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия.

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 5556-81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

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

ГОСТ 9293-74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия.

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешностей измерений показателей состава и свойств.

ГОСТ 28311-89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний.

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

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ 31862-2012 Вода питьевая. Отбор проб.

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

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

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

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

Примечание – Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен

без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с показателями точности, не превышающими значений, приведенных в таблице 2. Приписанные погрешности измерений не превышают нормы погрешностей, установленные ГОСТ 27384.

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

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (стандартное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95), $\pm\delta$, %
Хлорорганические пестициды			
от 0,00001 до 0,0001 включ.	21	30	60
св. 0,0001 до 0,001 включ.	17	24	48
св. 0,001 до 0,01 включ.	12	17,5	35
св. 0,01 до 0,05 включ.	10	14	28
Полихлорированные бифенилы			
от 0,00001 до 0,0001 включ.	21	30	60
св. 0,0001 до 0,001 включ.	18	25	50
св. 0,001 до 0,05 включ.	12	17,5	35

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

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Определение основано на количественном извлечении хлорорганических пестицидов из пробы воды н-гексаном, концентрировании экстракта упариванием и газохроматографическом анализе полученного экстракта с использованием масс-селективного детектора и/или электронозахватного детектора.

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, лабораторную посуду, реактивы и материалы:

5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, лабораторная посуда

5.1.1 Весы лабораторные общего назначения специального или высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 300 г по ГОСТ OIML R 76-1.

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

5.1.3 Термометр любого типа со шкалой до 100 °С или выше и ценой деления 1,0 °С или ниже.

5.1.4 Хромато-масс-спектрометрическая система, например, Agilent 7890/5975 фирмы «Agilent Technologies» (США) в комплекте:

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

– детектор электронозахватный (ЭЗД);

– детектор масс-селективный (МСД) с квадрупольным анализатором и ионизацией электронным ударом, например, Agilent MSD 5975;

– насос форвакуумный, создающий разрежение не более 30 Па, например, фирмы "Edvards" (США);

– устройство для автоматического отбора и ввода проб, например, Agilent 7693;

– хроматограф газовый, например, Agilent 7890.

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

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

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

5.1.8 Компьютер персональный, позволяющий работать с программным обеспечением для управления хромато-масс-спектрометрической системой, сбора информации и обработки хроматограмм, например, с программой «ChemStation» фирмы «Agilent Technologies» (США).

5.1.9 Принтер любой модели.

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

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

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

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

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

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

5.1.16 Колбы конические вместимостью 50 $см^3$ с притертыми пробками по ГОСТ 25336.

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

5.1.18 Мензурки вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

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

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

Примечание – Допускается использовать дозаторы лабораторные по ГОСТ 28311.

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

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

5.1.23 Флаконы стеклянные вместимостью 200 $см^3$ герметично закрывающиеся завинчивающимися крышками, снабженные прокладками из инертного материала, для отбора и хранения проб

Примечание – Допускается использование средств измерения, вспомогательного оборудования, лабораторной посуды с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками, чем у вышеуказанных.

5.2 Реактивы и материалы

5.2.1 Азот газообразный (сжатый) по ГОСТ 9293.

5.2.2 Ацетон, о.с.ч. по ГОСТ 2603.

5.2.3 Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556.

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

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

5.2.6 н-Гексан, х.ч. по ТУ 6-09-3375, очищенный (приложение Б).

5.2.7 Метанол, х.ч. по ГОСТ 6995.

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

5.2.9 Натрий хлористый (натрия хлорид), х.ч. по ГОСТ 4233.

Примечание – Допускается использование реактивов более высокой квалификации, а также материалов с аналогичными или лучшими характеристиками, чем у вышеуказанных.

6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

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

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

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

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

7.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие высшее образование химического профиля, прошедшие соответствующий курс обучения, владеющие методом хроматографического анализа, знающие конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

7.2 К выполнению работ по пробоподготовке допускаются лица, имеющие специальное среднее или высшее образование химического профиля, обученные методике подготовки проб для хроматографического анализа.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	от 20 °С до 28 °С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С
напряжение в сети	(220 ± 22) В.

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1 Отбор проб осуществляют в соответствии с ГОСТ 31861 и ГОСТ 31862 в стеклянные флаконы, снабженные притертыми стеклянными пробками или завинчивающимися крышками с прокладкой из инертного материала вместимостью не менее 200 $см^3$. Объем отбираемой пробы воды должен быть не менее 200 $см^3$.

9.2 Пробы снега отбирают в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и переводят в талую воду при температуре окружающей среды рабочего помещения.

9.3 Отобранную пробу анализируют в течение суток. Если такой возможности нет, пробу хранят в холодильнике при температуре (2 – 10) °С не более 10 суток.

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

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

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка оборудования и условия проведения анализа

Согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения хромато-масс-спектрометра создают метод анализа с использованием абсолютной калибровки. Масс-селективный детектор (МСД), электронозахватный детектор (ЭЗД), газовый хроматограф и устройство для автоматического отбора и ввода проб готовят к работе в соответствии с инструкциями по эксплуатации оборудования. В качестве газа-носителя используют гелий, газа на поддув (для ЭЗД) – азот.

Рекомендуемые параметры газохроматографического анализа:

Система ввода пробы	без деления потока
Дозируемый объем пробы	(0,001 – 0,005) $см^3$
Расход газа-носителя (гелия)	5 $см^3$/мин

Режим программирования температуры термостата колонок:

60 °С в течение 1 мин,
нагрев до 150 °С со скоростью 70 °С/мин,
от 150 °С до 315 °С со скоростью 5 °С/мин,
изотерма 315 °С в течение 5 мин

Рекомендуемые параметры масс-селективного детектора:

Температура источника	150 °С
Температура квадруполя	230 °С
Ионизация	электронный удар

Диапазон масс	50–550 а. е. м.
Температура интерфейса	300 °С

Рекомендуемые параметры электронозахватного детектора:

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

Рекомендуемые параметры испарителя:

Температура испарителя без программирования	220–280 °С

В случае использования инжектора с программированием температуры:

начальная температура	70 °С
выдержка при начальной температуре	0,1 мин
скорость подъема	720 °С/мин
конечная	280 °С
выдержка при 280 °С	5 мин

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

10.2 Подготовка хроматографической колонки

Капиллярную колонку кондиционируют в соответствии с инструкцией, прилагаемой к колонке, в токе газа-носителя, предварительно отсоединив от детектора. Завершив кондиционирование, колонку подсоединяют к детектору и выводят хроматограф на рабочий режим.

10.3 Приготовление растворов

10.3.1 Градуировочные растворы ХОП и ПХБ

Основные градуировочные ХОП в ацетоне или метаноле с массовой концентрацией каждого вещества 1 мг/см^3 готовят весовым способом из веществ гарантированной чистоты или используют аттестованные растворы (5.1.2).

Промежуточный градуировочный раствор смеси ХОП с массовой концентрацией 0,005 мг/см^3 каждого вещества готовят путем разведения основных градуировочных растворов. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3 последовательно микрошприцем вносят по 0,05 см^3 основных градуировочных растворов ХОП и доводят объем раствора до метки н-гексаном или ацетоном.

В качестве основных градуировочных растворов ПХБ (в том числе свидетеля, например, ПХБ-166) используют аттестованные растворы с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 в н-гексане.

Промежуточные градуировочные растворы смесей ПХБ с массовой концентрацией 0,005 мг/см^3 каждого вещества в н-гексане или ацетоне готовят путем разведения основных градуировочных растворов. Так как методикой определяют группу из 27 ПХБ, рекомендуется готовить несколько промежуточных градуировочных растворов ПХБ, разбивая их по группам, на-

пример, на две: № 1 содержит первые 14 ПХБ, а № 2 – остальные 13 ПХБ (таблица 1). Для приготовления этих растворов используют две мерные колбы вместимостью по 10 $см^3$, в которые микрошприцем вносят по 0,50 $см^3$ основных градуировочных растворов ПХБ (в первую колбу – 14 ПХБ, а во вторую – 13) и доводят объемы растворов до метки растворителем.

Основные и промежуточные градуировочные растворы хранят во флаконах, герметично закрытых пробками с прокладками из инертного материала, в морозильной камере холодильника при температуре минус (12 – 24) °С не более 6 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при температуре окружающей среды рабочего помещения не менее 20 минут.

Градуировочные растворы ХОП и ПХБ готовят из промежуточных градуировочных растворов ХОП и ПХБ с массовой концентрацией 0,005 мг/$см^3$ путем разбавления н-гексаном.

Рекомендуемый порядок приготовления градуировочных растворов представлен в таблице 3. Во флакон вместимостью 2 $см^3$ помещают 1,0 $см^3$ растворителя, затем микрошприцем отбирают из этого флакона растворитель в объеме, равном объему раствора, который будет добавляться в этот флакон. Например, для приготовления раствора № 3 с массовой концентрацией 0,001 мг/$см^3$ помещают во флакон 1,0 $см^3$ растворителя, затем отбирают из него 0,20 $см^3$ растворителя и добавляют в него 0,20 $см^3$ промежуточного раствора с массовой концентрацией 0,005 мг/$см^3$.

Приготовленные градуировочные растворы хранят не более 3 месяцев при температуре минус (18 – 24) °С в герметично закрытых флаконах. Перед использованием градуировочные растворы выдерживают при температуре окружающей среды рабочего помещения не менее 20 минут.

Таблица 3 – Приготовление градуировочных растворов ХОП и ПХБ

Наименование градуировочного раствора	Массовая концентрация вещества в градуировочном растворе, мг/$см^3$	Раствор, используемый для разведения			Объем растворителя, $см^3$	Общий объем градуировочного раствора, $см^3$
		Наименование раствора	Массовая концентрация вещества, мг/$см^3$	Добавляемый объем раствора, $см^3$		
C_1	0,005	–	–	1,0	–	1,0
C_2	0,0025	C_1	0,005	0,50	0,50	
C_3	0,001			0,20	0,80	
C_4	0,0005			0,10	0,90	
C_5	0,0001	C_3	0,001	0,10	0,90	
C_6	0,00005			0,050	0,95	
C_7	0,000025			0,025	0,975	
C_8	0,00001			0,010	0,99	
C_9	0,000005	C_5	0,0001	0,050	0,95	
C_{10}	0,000001			0,010	0,99	
C_{11}	0,0000005	C_8	0,00001	0,050	0,95	

Примечание – Допускается:

- готовить градуировочные растворы с другой массовой концентрацией в другом объеме в указанном диапазоне;

- готовить промежуточные и градуировочные растворы каждого вещества раздельно или по подгруппам и использовать их при установлении градуировочных характеристик. Особенно это важно при определении времени удерживания индивидуального определяемого вещества.

10.3.2 Аттестованный раствор свидетеля ПХБ-166

Для контроля полноты извлечения определяемых веществ на различных стадиях подготовки пробы в качестве свидетеля используются ПХБ-166. Раствор добавляют в каждую пробу перед пробоподготовкой (11.2), а также используют для проверки стабильности градуировочной характеристики по 10.5.

В качестве основного градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 в н-гексане используют готовый аттестованный раствор ПХБ-166 (5.1.2).

Основной градуировочный раствор хранят в морозильной камере при температуре минус (12 – 24) °С не более 6 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при температуре окружающей среды рабочего помещения не менее 20 минут.

Промежуточный градуировочный раствор ПХБ-166 с массовой концентрацией 0,001 мг/см^3 готовят путем разведения основного градуировочного раствора (с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3). Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3 в н-гексане или ацетоне микрошприцем вносят 0,10 см^3 основного градуировочного раствора и доводят объем раствора до метки растворителем.

Градуировочные растворы ПХБ-166 с массовыми концентрациями 0,0001; 0,00005 и 0,00001 мг/см^3 готовят из промежуточного раствора путем разбавления н-гексаном.

Рекомендуемый порядок приготовления градуировочных растворов свидетеля представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Приготовление градуировочных растворов ПХБ-166

Номер р-ра	Массовая концентрация вещества в градуировочном растворе, мг/см^3	Раствор, используемый для разведения		Объем растворителя, см^3	Общий объем градуировочного раствора, см^3
		Массовая концентрация вещества в растворе, мг/см^3	Добавляемый объем раствора, см^3		
1	0,0001	0,001	0,10	0,90	1,0
2	0,00005		0,050	0,95	
3	0,00001		0,010	0,99	

Примечание – Допускается:

- готовить градуировочные растворы с иной массовой концентрацией и в другом объеме в указанном диапазоне концентраций;

- использовать в качестве свидетелей другие ХОП и/или ПХБ, в т. ч. и дейтерированные, например, 4,4'-ДДТ-d8.

Градуировочные растворы свидетеля хранят во флаконах, герметично закрытых пробками с прокладками из инертного материала, в морозильной камере холодильника при температуре минус (12 – 24) °С не более 3 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при температуре окружающей среды рабочего помещения не менее 20 минут.

10.3.3 Рабочий раствор свидетеля ПХБ-166

Приготовление рабочего раствора № 1. Для приготовления раствора № 1 с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3 в колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1,0 см^3 основного градуировочного раствора ПХБ-166 (с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3) и доводят объем раствора до метки ацетоном. Раствор № 1 добавляют в каждую пробу сточной воды перед пробоподготовкой (11.2).

Приготовление рабочего раствора № 2. Для приготовления раствора № 2 с массовой концентрацией 0,001 мг/см^3 в колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1,0 см^3 рабочего раствора № 1 ПХБ-166 и доводят объем раствора до метки ацетоном. Раствор № 2 добавляют в каждую пробу питьевой или природной воды перед пробоподготовкой (11.2).

Рабочие растворы свидетеля хранят во флаконах, герметично закрытых пробками с прокладками из инертного материала, в морозильной камере холодильника при температуре минус (12 – 24) °С не более 3 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при температуре окружающей среды рабочего помещения не менее 20 минут.

10.4 Установление градуировочных характеристик

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

10.4.1 Установление градуировочной характеристики при работе с масс-селективным детектором

В хроматограф вводят растворы всех определяемых ХОП, ПХБ и свидетеля в порядке возрастания их массовых концентраций. Для установления градуировочных характеристик определяемых веществ используют не менее четырех градуировочных растворов и свидетеля – не менее трех растворов. Каждый градуировочный раствор анализируют не менее двух раз в режиме селективного детектирования и/или полного сканирования при установленных условиях проведения анализа по 10.1. Рекомендуемые массовые концентрации растворов представлены в таблицах 3 и 4. С помощью управляющей программы прибора регистрируют масс-хроматограммы, фиксируют времена удерживания и измеряют площади пиков основного иона анализируемого

вещества для построения градуировочной характеристики. Подтверждающие ионы используют для идентификации определяемых веществ (таблица 5).

Затем для каждого определяемого вещества в программе обработки данных получают градуировочный график и относительный градуировочный коэффициент A_i в виде зависимости площади пика вещества от его массовой концентрации, который используют при обработке результатов измерений по пункту 12.

Примечание – При обработке несимметричных пиков, очень узких пиков, а также при неполном их разделении из-за наложения и искажения контуров пиков, возрастает погрешность подсчета площадей. В этом случае при построении градуировочной характеристики и для обработки результатов анализа допускается использовать высоты пиков анализируемого вещества.

Градуировку хромато-масс-спектрометрической системы проводят 1 раз в 6 месяцев, а также при смене хроматографической колонки или после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования и/или нестабильности градуировочной характеристики (10.5).

10.4.2 Установление градуировочной характеристики при работе с электронозахватным детектором

Компоненты идентифицируют по абсолютным временам удерживания.

Для установления градуировочных характеристик определяемых веществ используют не менее четырех градуировочных растворов и свидетеля – не менее трех растворов. Каждый градуировочный раствор анализируют не менее двух раз при установленных условиях проведения анализа по 10.1. Максимальная массовая концентрация ХОП и ПХБ не должна превышать 0,00005 мг/см^3. Рекомендуемые концентрации растворов представлены в таблице 3 (с C_6 по C_{11}) и в таблице 4. В хроматограф вводят растворы всех определяемых ХОП, ПХБ и свидетеля в порядке возрастания их массовых концентраций. С помощью управляющей программы прибора фиксируют времена удерживания и измеряют площади пиков анализируемого вещества для построения градуировочной характеристики.

Затем для каждого анализируемого вещества в программе обработки данных получают градуировочный график и относительный градуировочный коэффициент A_i в виде зависимости площади пика вещества от его массовой концентрации, который используют при обработке результатов измерений по пункту 12.

Градуировку хроматографа проводят 1 раз в 6 месяцев, а также при смене хроматографической колонки или после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования и/или нестабильности градуировочной характеристики (10.5).

Примеры хроматограмм на МСД и ЭЗД приведены в приложении В.

10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Проверку стабильности работы хромато-масс-спектрометрической системы или газового хроматографа с ЭЗД проводят в день анализа серии проб

по результатам хроматографирования одного из градуировочных растворов свидетеля ПХБ-166 с массовой концентрацией 0,00005 мг/см^3 (таблица 4).

Допускается проводить проверку стабильности градуировочной характеристики по результатам одного или нескольких градуировочных растворов ХОП и ПХБ. При выборе перечня показателей принимают во внимание следующие факторы: частота обнаружения в реальных пробах; времена удерживания (желательно: начало, середина и конец хроматограммы). Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное значение массовой концентрации одного из градуировочных растворов свидетеля или ХОП и ПХБ отличается от аттестованного значения не более чем на 20 %, а время удерживания отклоняется от установленного при градуировке времени удерживания не более чем на 20 с.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

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

10.6 Установление поправочного коэффициента, учитывающего потери при пробоподготовке

При внедрении методики устанавливают поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке.

Образцы для установления поправочного коэффициента, учитывающего потери при пробоподготовке (далее – образцы), представляют собой водные растворы ХОП и ПХБ, аттестованные по процедуре приготовления. Образцы готовят с использованием проверочных растворов ХОП и ПХБ в органическом растворителе, который хорошо смешивается с водой (например, метанол или ацетон), и проб реальной питьевой (природной или сточной) воды, не содержащей определяемые вещества. Для приготовления проверочных растворов используют ГСО, вещества гарантированной чистоты или аттестованные растворы (5.1.2).

Перед приготовлением образцов проводят анализ «холостой пробы»: 0,5 дм^3 пробы питьевой (природной или сточной) воды, которую планируют использовать для приготовления образцов, подвергают процедуре подготовки пробы по методике и выполняют измерения. По полученной масс-хроматограмме рассчитывают фоновое значение массовой концентрации определяемого вещества. Полученное значение не должно превышать 30 % нижнего предела определения вещества. При невыполнении данного условия для приготовления образцов отбирают и проверяют другую пробу питьевой (природной или сточной) воды.

Для определения поправочных коэффициентов во всем диапазоне измерений готовят образцы с содержанием каждого ХОП и ПХБ вблизи нижней, средней и верхней границ диапазона измерений (например, 0,00001 – 0,0005 – 0,05 мг/дм^3). Для каждой выбранной точки диапазона измерений готовят не менее 7 образцов.

Приготовленные образцы подвергают процедуре пробоподготовки (11.2). Полученные экстракты анализируют и определяют массовую концентрацию каждого определяемого вещества в образцах по формуле

$$X_{in} = \frac{S_{in} \cdot V_э \cdot K_p}{A_i \cdot V_a},$$

где:

X_{in} – измеренное значение массовой концентрации определяемого *i*-го вещества в *n*-ом образце экстракта, мг/дм^3;

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

$V_э$ – объем экстракта, см^3;

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

V_a – объем анализируемой пробы воды, дм^3;

K_p – коэффициент разбавления (пункт 12).

Затем вычисляют поправочный коэффициент K_{in}, учитывающий потери при пробоподготовке, как отношение измеренного значения массовой концентрации каждого ХОП и ПХБ в образце к аттестованному значению массовой концентрации этого вещества в образце по формуле

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

где

X_{in} – измеренное значение массовой концентрации определяемого *i*-го вещества в *n*-ом образце, мг/дм^3;

C_{in} – аттестованное значение массовой концентрации определяемого *i*-го вещества в *n*-ом образце, мг/дм^3.

Если по результатам анализа расхождение между максимальным и минимальным значениями поправочных коэффициентов не превышает 25%, то рассчитывают среднеарифметическое значение поправочного коэффициента K_{icp} для каждого определяемого вещества во всем диапазоне измерений по формуле

$$K_{icp} = \frac{\sum_{n=1}^{n} K_{in}}{n}.$$

Полученное значение поправочного коэффициента должно быть не менее 0,7 – при анализе проб питьевой и природной воды, и не менее 0,5 – при анализе проб сточной воды.

Если данные условия не выполняются, то результаты определения поправочного коэффициента признают неудовлетворительными и эксперимент повторяют, добиваясь удовлетворительных результатов.

Для веществ, верхний диапазон измерения которых превышает максимальную массовую концентрацию шкалы градуировочного раствора, экстракт предварительно следует разбавить растворителем.

При использовании свидетеля устанавливают поправочный коэффициент по процедуре, описанной выше, но только для одной массовой концентрации 0,0005 мг/дм^3 по формуле

$$K_{св} = \frac{X_{св}}{C_{св}},$$

где

$K_{св}$ – поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке анализируемой пробы, установленный по свидетелю;

$X_{св}$ – измеренное значение массовой концентрации свидетеля в образце, мг/дм^3;

$C_{св}$ – аттестованное значение массовой концентрации свидетеля в образце, мг/дм^3.

Поправочные коэффициенты обязательно устанавливают при внедрении методики и используют при обработке результатов измерений по пункту 12.

Поправочный коэффициент проверяют при смене оператора, осуществляющего пробоподготовку, путем анализа образцов для контроля в соответствии с 15.2.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Подготовка аппаратуры

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

11.2 Подготовка пробы

В мензурку вместимостью 100 см^3 помещают 100 см^3 анализируемой пробы воды. В питьевую или природную воду добавляют 0,05 см^3 раствора свидетеля № 2 с массовой концентрацией 0,001 мг/см^3 в ацетоне, что составляет 0,00005 мг. В сточную воду добавляют 0,05 см^3 раствора свидетеля № 1 с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3 в ацетоне, что составляет 0,0005 мг. Добавляют натрий хлористый до насыщения (15–20) г и содержимое мензурки переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3, добавляют 10 см^3 н-гексана, делительную воронку устанавливают в устройство для встряхивания и включают его на 10 минут со скоростью 60–80 встряхиваний в минуту. После остановки делительную воронку оставляют в покое до разделения фаз (~15 мин). Гексановый экстракт фильтруют через натрий серно-

кислый (10–15) г, предварительно смоченный н-гексаном (~2 $см^3$) в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$. Натрий сернокислый промывают н-гексаном дважды порциями по 2 $см^3$, смыв присоединяют к экстракту.

Для питьевой и природной воды экстракт упаривают на песчаной бане при температуре (65 ± 5) °С в токе воздуха. Измерение температуры песчаной бани проводится термометром (5.1.3) не реже одного раза в месяц, а также после замены песка или проведения ремонта.

Экстракт упаривают до объема ~3 $см^3$ и переносят в мерную пробирку вместимостью 10 $см^3$. Колбу из-под экстракта обмывают 1 – 2 $см^3$ н-гексана, смыв добавляют в ту же пробирку и упаривают до конечного объема 1,0 $см^3$. Затем экстракт помещают во флакон вместимостью 2 $см^3$ и герметично закрывают.

11.3 Выполнение измерений

Полученные экстракты анализируют в тот же день. В случае невозможности немедленного проведения анализа экстракты хранят в герметично закрытых флаконах в морозильной камере при температуре минус (12 – 24) °С не более 1 месяца. Экстракты перед анализом необходимо выдержать при температуре окружающей среды рабочего помещения не менее 20 минут.

При работе с масс-селективным детектором измерения массовых концентраций ХОП и ПХБ осуществляют в режиме полного и/или селективного детектирования.

Качественный анализ проб неизвестного состава проводят в режиме полного сканирования, сравнивая масс-спектры всех хроматографических пиков с библиотечными. Если масс-спектр неизвестного компонента имеет коэффициент совпадения с одним из библиотечных спектров от 70 % и выше, компонент идентифицируют как вещество, указанное в библиотеке масс-спектров.

Примечание - В случае, когда библиотека выдает два или несколько веществ с близкими значениями коэффициентов совпадения:

- визуально сравнивают масс-спектры определяемого компонента с каждым из библиотечных и выбирают наиболее похожий;

- при одинаковых масс-спектрах определяемого компонента и нескольких библиотечных (например, у изомеров) используются альтернативные аналитические методы: масс-спектрометрия высокого разрешения, спектрометрия ядерного магнитного резонанса и др.

Количественный анализ осуществляют в режиме селективного детектирования ионов. Временные окна для каждой группы ХОП и ПХБ определяют из предварительно проведенных анализов в режиме сканирования. Идентификацию проводят, соблюдая следующие правила:

- относительная интенсивность трех характеристичных ионов (основного и двух подтверждающих по таблице 5) на полученной масс-хроматограмме не должна отличаться более чем на 30 % от относительной интенсивности этих ионов в справочном масс-спектре. Справочный масс-

спектр может быть получен анализом одного из градуировочных растворов на ГХ/МС-системе в режиме полного сканирования или взят из библиотеки;

- время удерживания не должно отличаться от установленного при градуировке более чем на 20 с.

На каждой масс-хроматограмме измеряют площадь (высоту) пика основного иона каждого анализируемого вещества и свидетеля. Результаты измерений обрабатывают в соответствии с пунктом 12.

При нехарактерном соотношении интенсивности ионов на масс-хроматограмме в связи с присутствием другого компонента пробы с близким временем удерживания рекомендуется проводить расчет по подтверждающим характеристическим ионам, избегая, таким образом, перекрываний и, как следствие, завышения результатов.

Таблица 5 – Масс-спектрометрические характеристики ХОП и ПХБ

Наименование определяемого вещества	Массовые числа ионов, а.е.м.	
	Основной ион	Подтверждающие ионы
ПХБ-1	188	152; 76
альфа-ГХЦГ	181	219; 183
Гексахлорбензол	284	286; 249
бета-ГХЦГ	181	183; 219
гамма-ГХЦГ (линдан)	181	183; 219
ПХБ-11	222	152; 224
ПХБ-29	256	258; 186
ПХБ-28	256	258; 186
Гептахлор	272	100; 274
ПХБ-47	292	220; 290
ПХБ-52	292	220; 290
Альдрин	66	263; 261
Кельтан	139	111; 250
ПХБ-121	326	328; 324
Гептахлор эпоксид В	353	355; 81
Гептахлор эпоксид А	183	237; 81
ПХБ-101	326	328; 324
гамма-Хлордан	373	375; 237
альфа-Хлордан	373	375; 237
4,4′-ДДЕ	246	318; 248
ПХБ-81	292	220; 290

Наименование определяемого вещества	Массовые числа ионов, а.е.м.	
	Основной ион	Подтверждающие ионы
Дильдрин	79	263; 277
ПХБ-77	292	220; 290
Эльдрин	263	81; 82
ПХБ-123	326	328; 324
4,4'-ДДД	235	165; 237
2,4'-ДДТ	235	165; 237
ПХБ-118	326	328; 324
ПХБ-114	326	328; 324
ПХБ-105	326	328; 324
ПХБ-153	360	362; 358
4,4'-ДДТ	235	165; 199
ПХБ-138	360	362; 358
ПХБ-126	326	328; 324
ПХБ-185	394	396; 324
ПХБ-166	360	362; 358
ПХБ-167	360	362; 358
ПХБ-156	360	362; 358
Метоксихлор	227	152; 228
ПХБ-157	360	362; 358
ПХБ-180	394	396; 324
ПХБ-169	360	362; 358
ПХБ-194	430	358; 288
ПХБ-206	464	392; 322
ПХБ-209	498	428; 356
ПХБ-189	394	396; 324

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

Определяемые компоненты приведены в таблице 5 в порядке возрастания времен удерживания.

При работе с электронозахватным детектором определяемые компоненты идентифицируют по временам удерживания, установленным при градуировке, время удерживания не должно отличаться от установленного более чем на 20 с. На хроматограмме измеряют площади (высоты) пиков оп-

ределяемых веществ, результаты измерений обрабатывают в соответствии с пунктом 12.

В случае, когда массовая концентрация определяемого вещества в экстракте превышает максимальную массовую концентрацию градуировочного раствора, экстракт следует разбавить растворителем и провести измерение концентрации повторно. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления.

Примечание – Если газовый хроматограф оснащен двумя детекторами (МСД и ЭЗД) и одной капиллярной колонкой, то анализ ХОП и ПХБ рекомендуется выполнять, используя оба детектора, что позволяет произвести идентификацию определяемых веществ с высокой степенью вероятности на нижних пределах определения (0,00001 – 0,0001) мг/дм^3. Кроме того, результаты измерений, полученные на одном детекторе, можно сравнить с результатами, полученными на другом.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений массовых концентраций определяемых веществ выполняют с помощью управляющей программы в соответствии с градуировочными характеристиками с учетом концентрирования и потерь при пробоподготовке и предварительного разбавления экстракта по формуле

$$X_i = \frac{S_i \cdot V_э \cdot K_р}{A_i \cdot K_{icp} \cdot V_a},$$

где:

X_i – массовая концентрация определяемого вещества в пробе, мг/дм^3;

S_i – площадь пика основного иона определяемого вещества в анализируемом экстракте, мВ*с;

$V_э$ – объем экстракта, см^3;

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

K_{icp} – поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке (10.6.);

V_a – объем анализируемой пробы воды, дм^3.

$K_р$ – коэффициент разбавления, рассчитанный по формуле

$$K_р = \frac{V}{V_{аэ}},$$

где:

V – объем разбавленного экстракта, см^3;

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

Если поправочные коэффициенты индивидуальных ХОП и ПХБ сопоставимы с поправочным коэффициентом свидетеля (не отличаются более чем на 5 %), в этом случае поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке анализируемой пробы, устанавливают по свидетелю при

выполнении анализа каждой пробы. Массовую концентрацию определяемого вещества в пробе определяют по формуле

$$X_i = \frac{S_i \cdot V_э \cdot K_р}{A_i \cdot K_{св} \cdot V_а},$$

где $K_{св}$ – поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке, установленный по свидетелю (10.6).

Примечание – В соответствии с примечанием к пункту 10.4.1 допускается при обработке результатов вместо площади (S_i) пика основного иона использовать высоту этого пика.

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений в протоколах анализов представляют в виде

$$X_i \pm \Delta_i;\ мг/дм^3 \qquad (P = 0,95),$$

где Δ_i – погрешность результата измерения, которую рассчитывают по формуле

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

где δ_i – значение показателя точности (таблица 2).

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

при массовой концентрации	
от 0,00001 до 0,0001 мг/дм^3	0,000001 мг/дм^3
от 0,0001 до 0,001 мг/дм^3	0,00001 мг/дм^3
от 0,001 до 0,01 мг/дм^3	0,0001 мг/дм^3
свыше 0,01 мг/дм^3	0,001 мг/дм^3

14 ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

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

Значения переделов повторяемости (r) приведены в таблице 6.

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

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

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

Значения пределов воспроизводимости (R) приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений ХОП и ПХБ

Диапазоны измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %
Хлорорганические пестициды		
от 0,00001 до 0,0001 включ.	59	84
св. 0,0001 до 0,001 включ.	48	67
св. 0,001 до 0,01 включ.	34	49
св. 0,01 до 0,05 включ.	28	39
Полихлорированные бифенилы		
от 0,00001 до 0,0001 включ.	59	84
св. 0,0001 до 0,001 включ.	50	70
св. 0,001 до 0,05 включ.	34	49

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 В случае регулярного выполнения анализа по методике рекомендуется проводить контроль стабильности результатов измерений путем контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности с помощью контрольных карт в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6). Если анализ выполняется без добавления свидетеля, контроль стабильности результатов измерений проводят с каждой серией проб с использованием образцов для контроля. Образец для контроля готовят с использованием ГСО, веществ гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 98 % или аттестованных растворов с относительной погрешностью не более 4 %, например, фирм «Supelco», «ChemService», «Dr. Ehrenstorfer» или любых других в ацетоне или метаноле, добавляя их в дистиллированную воду. Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

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

При добавлении свидетеля в каждую пробу контроль стабильности результатов измерений проводят по результатам определения содержания свидетеля и в этом случае образцом для контроля является рабочая проба, в которую добавлен раствор свидетеля.

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

В качестве образцов для контроля используют специально приготовленные растворы в дистиллированной воде с использованием ГСО, веществ гарантированной чистоты или аттестованных растворов.

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

Результат контрольной процедуры $K_{кi}$ рассчитывают по формуле

$$K_{кi} = |X_i - C_i|,$$

где: X_i – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого компонента в образце для контроля, мг/дм^3;

C_i – аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля, мг/дм^3.

Норматив контроля K_i рассчитывают по формуле

$$K_i = \Delta_{лi},$$

где $\Delta_{лi}$ – характеристика погрешности аттестованного значения определяемого компонента в образце для контроля, установленная в лаборатории *при реализации методики*, мг/дм^3.

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

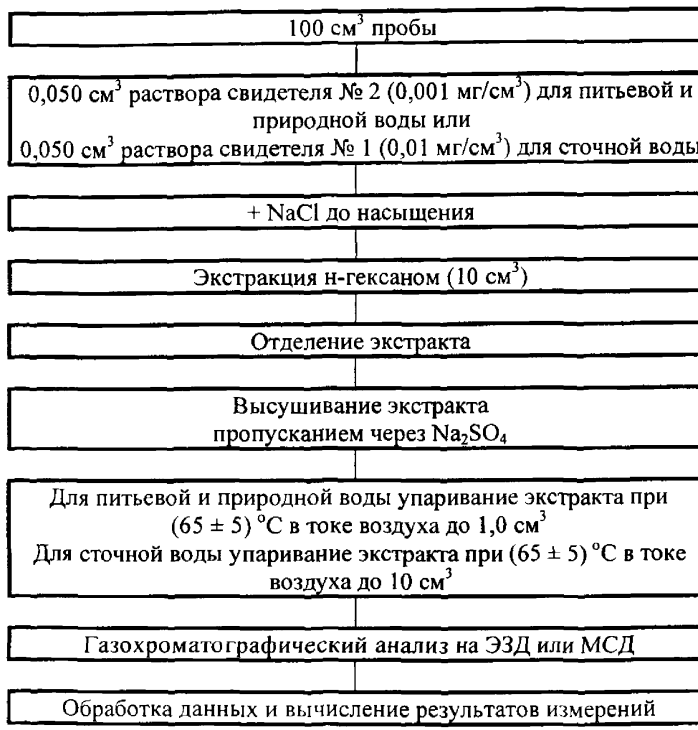
Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_{кi} \le K_i.$$

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

ПРИЛОЖЕНИЕ А

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ПРОВЕРКА ЧИСТОТЫ Н-ГЕКСАНА

При анализе с использованием электронозахватного детектора (ЭЗД) проводят проверку чистоты новой партии н-гексана. Для этого в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 10 $см^3$ н-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 2 $см^3$, герметично закрывают и анализируют в условиях хроматографирования пробы. н-Гексан считают пригодным при отсутствии на хроматограмме пиков, мешающих определению ХОП и ПХБ.

Примечание – В случае необходимости очистки н-гексана в лаборатории, н-гексан перегоняют с помощью установки (5.1.11), отбрасывая первую и последнюю порции отгона.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

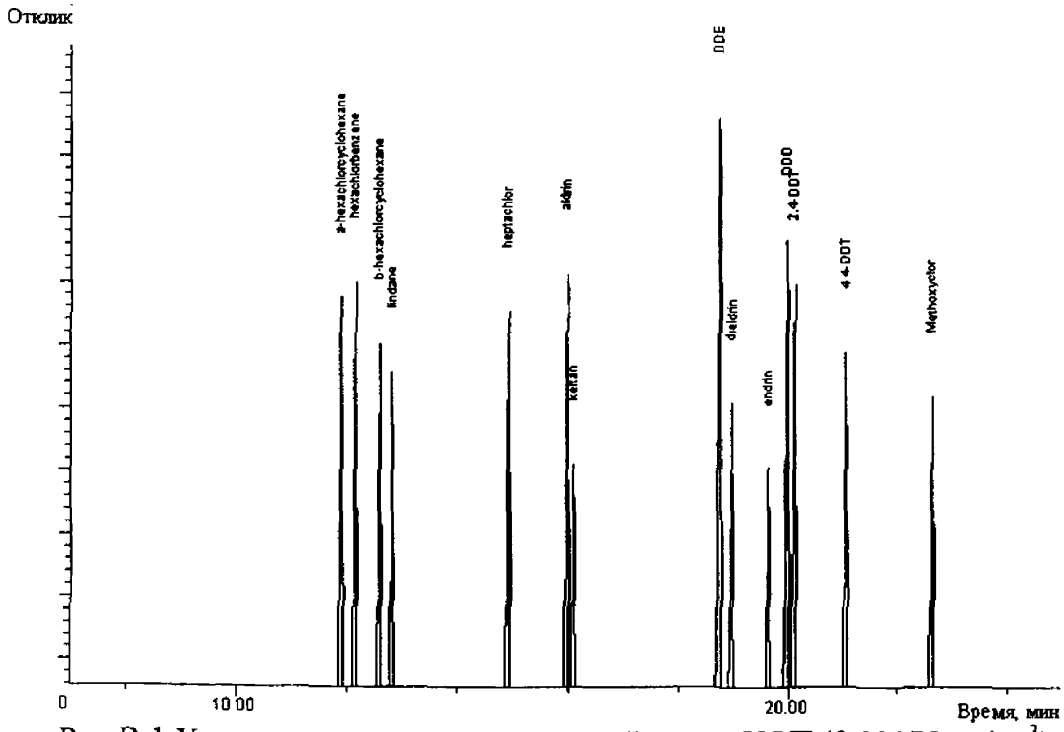


Рис.В.1 Хроматограмма градуировочной смеси ХОП (0,00075 мг/см^3), полученная с использованием ЭЗД

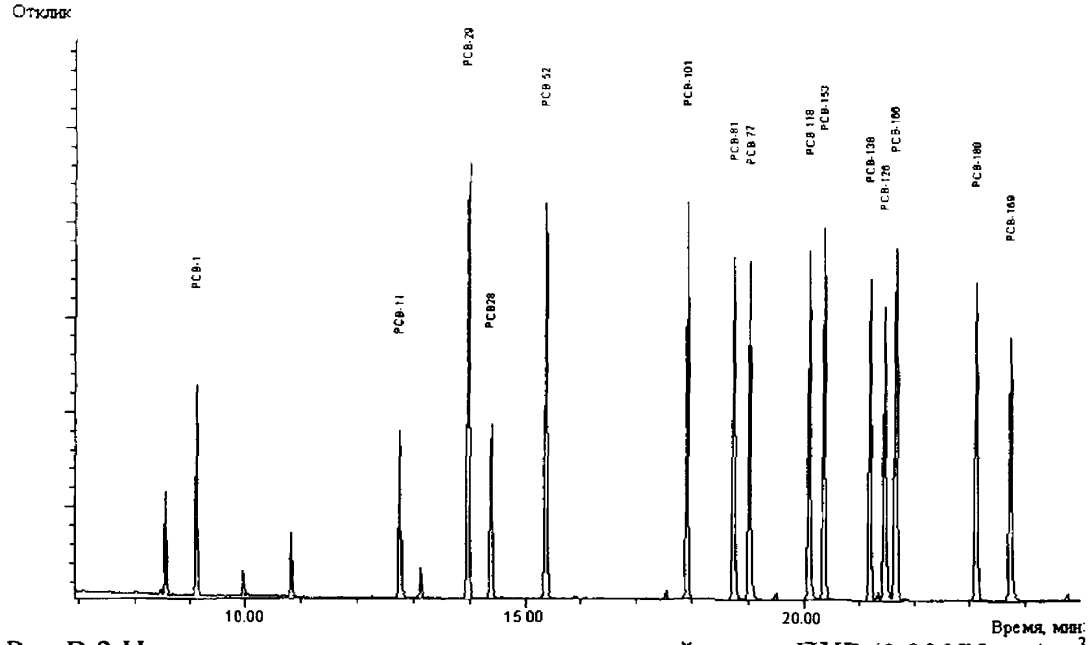


Рис.В.2 Ионная хроматограмма градуировочной смеси ПХБ (0,00075 мг/см^3), полученная с использованием МСД

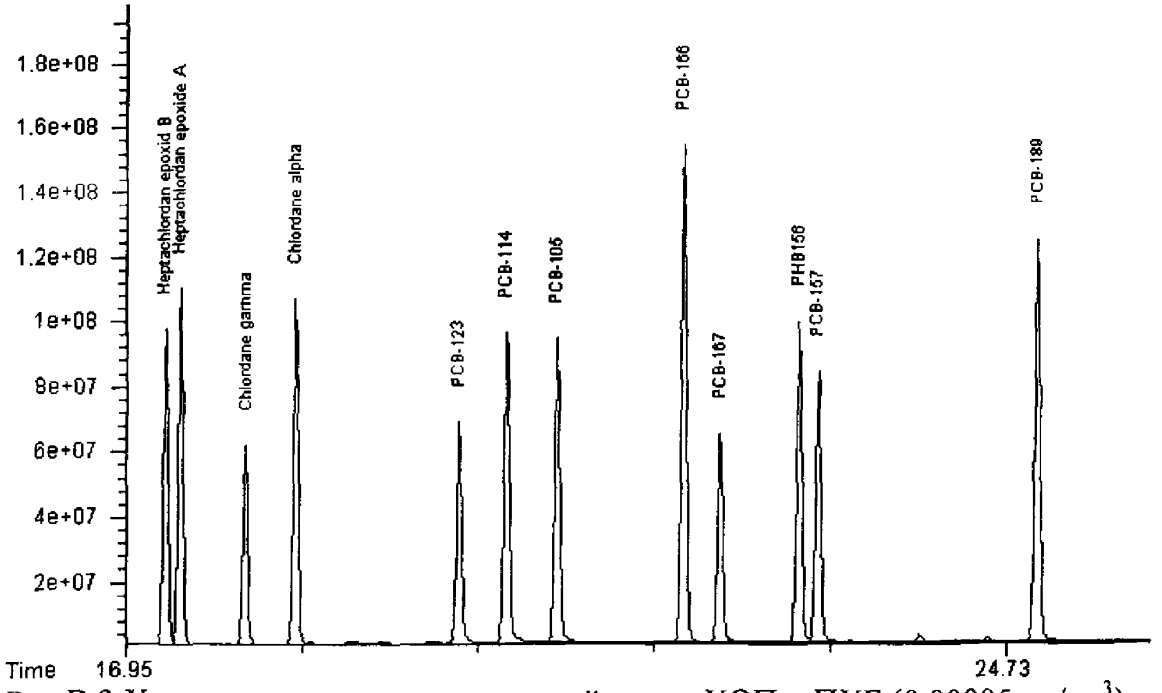


Рис.В.3 Хроматограмма градуировочной смеси ХОП и ПХБ (0,00005 мг/см^3), полученная с использованием ЭЗД

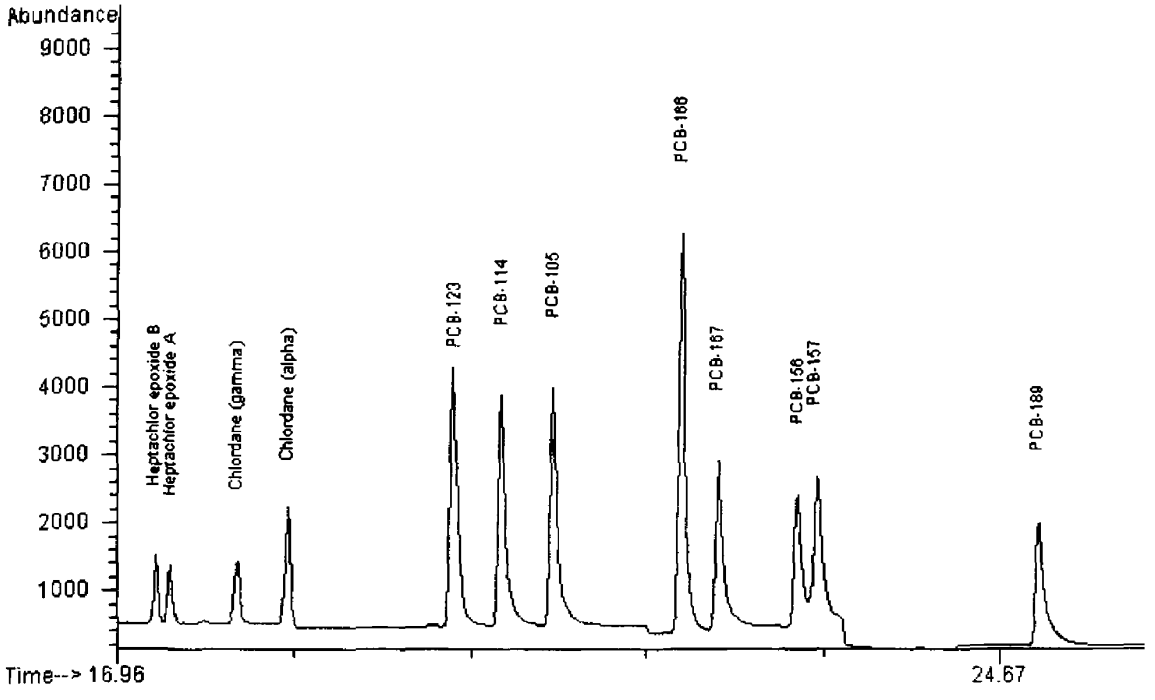


Рис.В.4 Ионная хроматограмма градуировочной смеси ХОП и ПХБ (0,00005 мг/см^3), полученная с использованием МСД

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 001/01.00301-2010/2014

Методика измерений массовых концентраций хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в питьевых, природных и сточных водах методом газовой хроматографии,

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

предназначенная для измерений показателей состава питьевых, природных и сточных вод,

регламентированная в документе ПНД Ф 14.1:2:3:4.204-04 «Методика определения хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в питьевых, природных и сточных водах методом газовой хроматографии», издание 2014 г., на 27 стр.

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

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

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009, и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики методики измерений на одном листе.

Директор ФБУ «ФЦАО» **В.В. Новиков**

Дата выдачи: 01.08.2014 г.

М.П.

117105, г. Москва, Варшавское шоссе д. 39А, тел.: (495) 943-29-44, gost.e-ecolog.ru

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел.: 648-6068, 608-7817 г. Москва, 2009 год

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству № 001/01.00301-2010/2014
об аттестации методики измерений массовых концентраций хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в питьевых, природных и сточных водах методом газовой хроматографии
на 1 листе

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±δ, %	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R, %
Хлорорганические пестициды			
От 0,00001 до 0,0001 вкл.	60	21	30
Св. 0,0001 до 0,001 вкл.	48	17	24
Св. 0,001 до 0,01 вкл.	35	12	17,5
Св. 0,01 до 0,05 вкл.	28	10	14
Полихлорированные бифенилы			
От 0,00001 до 0,0001 вкл.	60	21	30
Св. 0,0001 до 0,001 вкл.	50	18	25
Св. 0,001 до 0,05 вкл.	35	12	17,5

[1] Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата k=2

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	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, %
Хлорорганические пестициды		
От 0,00001 до 0,0001 вкл.	59	84
Св. 0,0001 до 0,001 вкл.	48	67
Св. 0,001 до 0,01 вкл.	34	49
Св. 0,01 до 0,05 вкл.	28	39
Полихлорированные бифенилы		
От 0,00001 до 0,0001 вкл.	59	84
Св. 0,0001 до 0,001 вкл.	50	70
Св. 0,001 до 0,05 вкл.	34	49

Ведущий эколог отдела метрологии
и лабораторного дела ФБУ «ФЦАО»,
эксперт-метролог СДСЭМ
(сертификат № RUM 01.33.00719) Т.Б. Мулюкина

gost.e-ecolog.ru
г. Москва, Варшавское шоссе, д. 39А, тел.: (495) 943-29-44, gost.e-ecolog.ru