МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 31858— 2012

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией

(ISO 6468:1996, NEQ)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» совместно с Обществом с ограниченной ответственностью «Главный испытательный центр питьевой воды»

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды»)

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 15 ноября 2012 г. № 42)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Настоящий стандарт соответствует международному стандарту ISO 6468:1996 Water quality — Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes — Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction (Качество воды. Определение некоторых органических хлорсодержащих инсектицидов, полихлорированных бифенилов и хлорбензолов. Газохроматографический метод после экстракции в системе жидкость-жидкость).

Степень соответствия — неэквивалентная (NEQ).

Стандарт подготовлен на основе применения ГОСТ Р 51209—98 «Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией»

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 ноября 2012 г. № 1620-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 31858—2012 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2014 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2014

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Сокращения . . . 2
4 Сущность метода . . . 2
5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы . . . 2
6 Отбор проб . . . 3
7 Порядок подготовки к проведению анализа . . . 3
8 Порядок проведения анализа . . . 6
9 Обработка результатов анализа . . . 6
10 Метрологические характеристики . . . 7
11 Контроль показателей качества результатов измерений . . . 8
12 Оформление результатов анализа . . . 8
Приложение А (справочное) Подготовка хроматографической колонки . . . 10
Библиография . . . 11

Поправка к ГОСТ 31858—2012 Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Пункт 3. Таблица согласования	—	Узбекистан | UZ | Узстандарт

(ИУС № 7 2015 г.)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией

Drinking water. Method for determination of chlorine-organic pesticides content by gas-liquid chromatography

Дата введения — 2014—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду, в том числе расфасованную в емкости, природные (поверхностные и подземные) воды, в том числе источники питьевого водоснабжения, и устанавливает метод определения содержания хлорорганических пестицидов [альфа-, бета- и гамма-изомеров гексахлорциклогексана (ГХЦГ), гептахлора, 4,4′-дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ), 4,4′-дихлордифенилдихлор этилена (ДДЭ), 4,4′-дихлордифенилдихлорэтана (ДДД), альдрина, гексахлорбензола] газожидкостной хроматографией с использованием газового хроматографа с детектором электронного захвата в диапазоне массовой концентрации от 0,1 до 6,0 мкг/дм^3 (для гептахлора — от 0,02 до 1,2 мкг/дм^3).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

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 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4166—76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ ИСО 5725-6—2003* Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ 18300—87** Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 23932—90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия

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

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть I. Общие требования

ГОСТ 29228—91 (ИСО 835-2—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

---

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».

** В Российской Федерации действует ГОСТ Р 51652—2000 «Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия».

Издание официальное

ГОСТ 31861—2012 Вода. Общие требования к отбору проб
ГОСТ 31862—2012 Вода питьевая. Отбор проб

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом 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 Сокращения

ДЭЗ — детектор электронного захвата.
ГСО — государственный (межгосударственный) стандартный образец состава вещества или раствора.
ГХЦГ — гексахлорциклогексан.
ДДТ — 4,4′-дихлордифенилтрихлорэтан.
ДДЭ — 4,4′-дихлордифенилдихлорэтилен.
ДДД — 4,4′-дихлордифенилдихлорэтан.
ПДК — предельно допустимая концентрация.

4 Сущность метода

Метод основан на экстракции хлорорганических пестицидов из пробы воды *н*-гексаном, очистке экстракта, хроматографическом разделении на капиллярной или набивной колонке, с фиксированием последовательно выходящих компонентов детектором электронного захвата с идентификацией компонентов по времени удержания пиков на хроматограммах пробы и градуировочного раствора и последующим расчетом их массовой концентрации с использованием градуировочной характеристики.

5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы

Газовый хроматограф с детектором электронного захвата (ДЭЗ), устройством для работы с кварцевыми капиллярными колонками длиной 25—50 м и внутренним диаметром от 0,25 до 0,50 мм, в качестве неподвижной фазы используют силиконовые эластомеры типа SE (например, SE-30, SE-52, SE-54) толщиной пленки не менее 0,5 мкм. Допускается применение стеклянных набивных хроматографических колонок (длиной 1—3 м и внутренним диаметром 3—4 мм), для которых наиболее вероятно минимальное число теоретических тарелок — 1450. Подготовка колонки приведена в приложении А.

Микрошприцы МШ-10, МШ-1 вместимостью 10 и 1 мм^3 или аналогичные с погрешностью дозирования не более 5 %.

Весы лабораторные* с наибольшим пределом взвешивания 220 г, обеспечивающие точность взвешивания с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более ±0,75 мг.

Колбы мерные с притертыми пробками по ГОСТ 1770 2-го класса точности, вместимостью 100 см^3.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 2-го класса точности, вместимостью 100, 500 и 1000 см^3.

Пробирки градуированные по ГОСТ 1770 2-го класса точности, вместимостью 5, 10 см^3.

Пипетки градуированные по ГОСТ 29227 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3.

Пипетки градуированные по ГОСТ 29228 2-го класса точности, вместимостью 0,1 и 0,2 см^3 (далее — микропипетки).

Испаритель ротационный любого типа.

Шкаф сушильный лабораторный любого типа, поддерживающий температуру от 50 °С до 200 °С с погрешностью не более ±5 °С.

Воронки делительные по ГОСТ 25336 вместимостью 100, 1000 см^3.

Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 25336.

Бутыли из стекла по ГОСТ 23932 вместимостью 1000—2000 см^3 для отбора и хранения проб.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

---

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

н-Гексан, ч. д. а.

Натрия сульфат безводный по ГОСТ 4166, ч.

Кислота серная по ГОСТ 4204, х. ч.

Бумага индикаторная универсальная.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293.

Альфа-ГХЦГ, не менее 90 % основного вещества или ГСО с погрешностью аттестованного значения не более ± 2 % при доверительной вероятности 0,95.

Бета-ГХЦГ, не менее 90 % основного вещества или ГСО с погрешностью аттестованного значения не более ± 2 % при доверительной вероятности 0,95.

Гамма-ГХЦГ, не менее 90 % основного вещества или ГСО с погрешностью аттестованного значения не более ± 2 % при доверительной вероятности 0,95.

Альдрин, не менее 90 % основного вещества или ГСО с погрешностью аттестованного значения не более ± 2 % при доверительной вероятности 0,95.

ДДТ, не менее 90 % основного вещества или ГСО с погрешностью аттестованного значения не более ± 2 % при доверительной вероятности 0,95.

ДДД, не менее 90 % основного вещества или ГСО с погрешностью аттестованного значения не более ± 2 % при доверительной вероятности 0,95.

ДДЭ, не менее 90 % основного вещества или ГСО с погрешностью аттестованного значения не более ± 2 % при доверительной вероятности 0,95.

Гексахлорбензол, не менее 90 % основного вещества или ГСО с погрешностью аттестованного значения не более ± 2 % при доверительной вероятности 0,95.

Гептахлор, не менее 90 % основного вещества или ГСО с погрешностью аттестованного значения не более ± 2 % при доверительной вероятности 0,95.

6 Отбор проб

6.1 Пробы анализируемой воды отбирают по ГОСТ 31861, ГОСТ 31862 и ГОСТ 17.1.5.05 в стеклянные емкости, снабженные притертыми стеклянными пробками или завинчивающимися крышками с прокладкой из инертного материала. Объем пробы воды должен быть не менее 1000 см^3.

Срок хранения пробы от момента отбора пробы до проведения измерений не должен превышать 1 сут, при хранении при температуре 2 °С—5 °С — 2 сут.

Пробы консервируют добавлением 5 см^3 *н*-гексана на 1 дм^3 воды. Срок хранения законсервированной пробы — не более 5 сут.

6.2 Отбор проб питьевой воды, расфасованной в емкости (бутилированной воды), сроки и условия хранения проводят в соответствии с требованиями, указанными в нормативном документе* на готовую продукцию.

7 Порядок подготовки к проведению анализа

7.1 Подготовка посуды

Лабораторную посуду обрабатывают хромовой смесью, ополаскивают последовательно водопроводной и дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при температуре 120 °С—150 °С.

7.2 Приготовление градуировочных растворов

7.2.1 Приготовление исходных растворов пестицидов

Исходные растворы каждого пестицида готовят объемно-массовым методом, используя чистые химические вещества или ГСО в следующей последовательности: отбирают на предварительно взвешенные часовые стекла навеску 10 мг пестицида, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в 10—15 см^3 *н*-гексана, доводят до метки *н*-гексаном так, чтобы нижний край мениска касался верхнего края метки колбы. Массовая концентрация пестицида в полученном исходном растворе — 100 мкг/см^3.

Срок хранения приготовленного исходного раствора каждого пестицида при температуре 4 °С — не более 2 мес.

---

* В Российской Федерации — требованиями ГОСТ Р 52109—2003 «Вода питьевая, расфасованная в емкости. Общие технические условия», который переоформляется в межгосударственный стандарт.

7.2.2 Приготовление промежуточного раствора смеси пестицидов

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой вносят по 1 см^3 исходного раствора (см. 7.2.1) каждого пестицида (из всех мерных колб, кроме колбы с гептахлором, из нее отбирают 0,2 см^3 раствора), доводят до метки *н*-гексаном. Концентрация каждого пестицида в промежуточном растворе смеси — 1 мкг/см^3 (гептахлора — 0,2 мкг/см^3). Срок хранения приготовленного промежуточного раствора смеси пестицидов при температуре 4 °С — не более 2 мес.

7.2.3 Приготовление градуировочных растворов пестицидов

Градуировочные растворы готовят разбавлением промежуточного раствора смеси пестицидов (см. 7.2.2): в пробирку с притертой пробкой вместимостью 10 см^3 вносят микропипетками соответствующей вместимости определенные объемы промежуточного раствора смеси пестицидов и растворителя (*н*-гексана), приведенные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование компонента в градуировочных растворах	Концентрация компонента в градуировочном растворе при			
	объеме промежуточного раствора смеси пестицидов, мкг/см^3			
	1	1	1	0,5
	объеме растворителя *н*-гексана, см^3			
	—	1	9	9,5
	Номер градуировочного раствора			
	1 (исходный)	2	3	4
Альфа-ГХЦГ	1	0,5	0,1	0,05
Бета-ГХЦГ	1	0,5	0,1	0,05
Гамма-ГХЦГ	1	0,5	0,1	0,05
Альдрин	1	0,5	0,1	0,05
ДДТ	1	0,5	0,1	0,05
ДДЭ	1	0,5	0,1	0,05
ДДД	1	0,5	0,1	0,05
Гексахлорбензол	1	0,5	0,1	0,05
Гептахлор	0,2	0,1	0,02	0,01

Срок хранения градуировочных растворов в емкости с притертой пробкой при температуре не выше 4 °С — не более 1 мес.

7.2.4 Допускается проводить градуировку не менее чем по четырем растворам других концентраций, входящим в диапазоны массовых концентраций конкретного пестицида, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2

Наименование компонента в градуировочных растворах	Концентрация градуировочных растворов, мкг/см^3
Альфа-ГХЦГ	От 0,05 до 1,5 включ.
Бета-ГХЦГ	» 0,06 » 1,2 »
Гамма-ГХЦГ	» 0,05 » 1,0 »
Альдрин	» 0,03 » 1,0 »
ДДТ	» 0,06 » 1,0 »
ДДЭ	» 0,06 » 1,2 »
ДДД	» 0,05 » 1,5 »
Гексахлорбензол	» 0,05 » 1,0 »
Гептахлор	» 0,01 » 1,0 »

Примечание — Приготовление всех растворов (см. 7.2.1—7.2.4) проводят при температуре (20 ± 3) °С.

7.3 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации.

Рекомендуемые условия хроматографирования:

- с капиллярными колонками:

температура детектора — 270 °С—290 °С, испарителя — 230 °С;

двухступенчатое программирование температуры:

начальная температура колонки — 150 °С, время анализа при этой температуре — 2 мин;

скорость повышения температуры — 5 °С/мин;

конечная температура колонки — 250 °С;

время поддержания конечной температуры — 6 мин;

скорость прохождения газа-носителя (азота) через колонку — 1—2 $см^3$/мин;

скорость потока газа-носителя на сбросе — 38—39 $см^3$/мин;

скорость газа-поддува в ДЭЗ — 40 $см^3$/мин;

объем вводимой в хроматограф пробы — 1 $мм^3$;

- с набивными стеклянными колонками:

температура термостата колонок, детектора и испарителя 190 °С, 240 °С, 230 °С соответственно;

скорость газа-носителя через колонку — 40 $см^3$/мин.

7.4 Градуировка хроматографа

7.4.1 В устройство для ввода пробы в хроматограф вводят микрошприцами по 1—2 $мм^3$ градуировочных растворов пестицидов в порядке возрастания массовой концентрации компонентов. Каждый из градуировочных растворов хроматографируют в условиях по 7.3 не менее трех раз в линейном диапазоне детектора электронного захвата.

На полученных хроматограммах идентифицируют пик конкретного пестицида и устанавливают соответствующее ему время удержания, которое используют для идентификации пестицидов в пробах анализируемой воды.

При отсутствии программного обеспечения к хроматографу для определения абсолютного времени удержания, необходимого для идентификации пестицидов, проводят не менее пяти анализов градуировочных растворов. Измеряют время удержания каждого пестицида в каждом анализе.

Примечание — На хроматограмме время удержания соответствует расстоянию от момента ввода пробы до перпендикуляра, опущенного из вершины пика каждого пестицида до пересечения с базовой линией.

Рассчитывают среднее время удержания для каждого компонента и среднеквадратичное отклонение, относительное значение которого должно быть не более 0,5 %. Превышение этого показателя указывает на нарушение процедуры хроматографического анализа.

Относительное время удержания для каждого компонента определяют, вычисляя отношение абсолютного времени удержания его к абсолютному времени удержания альдрина.

7.4.2 Если хроматограф снабжен компьютерной (микропроцессорной) системой сбора и обработки информации, то градуировочный график строят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора. В случае отсутствия такой системы градуировочный график строят, откладывая по оси ординат средние значения площадей (или высот) пиков, а по оси абцисс — массу компонента (в мкг) в аликвоте, введенной в колонку, которую находят, умножая значение концентрации конкретного пестицида в соответствующем градуировочном растворе на объем раствора, вводимого в хроматограф (1 $мм^3$).

Полученная зависимость должна быть линейной с максимальным отклонением, не превышающим 7 %.

7.4.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят ежедневно. В качестве средства контроля используют один-два из градуировочных растворов (см. 7.2.3). Если получаемые результаты отличаются от градуировки более чем на 25 %, градуировку проводят заново, используя свежеприготовленные градуировочные растворы.

7.4.4 Контроль стабильности времен удержания

Контроль стабильности времени удержания индивидуальных пестицидов проводят по хроматограммам одного из градуировочных растворов (см. 7.2.3), который анализируют 2—3 раза в течение рабочего дня, чередуя с анализом проб исследуемой воды (особенно при проведении анализа на набивной

колонке). При этом отклонение абсолютного времени удержания от установленного при градуировке не должно превышать 20 с, а для относительного времени удержания — 3 %.

7.5 Подготовка пробы воды к анализу

7.5.1 Пробу анализируемой воды объемом 1000 см^3 помещают в делительную воронку, добавляют 30 см^3 *н*-гексана и энергично встряхивают в течение 3 мин. При образовании эмульсии при экстракции к смеси добавляют небольшое количество этилового спирта. После расслоения фаз гексановый слой сливают в коническую колбу, а с водной фракцией повторяют экстракцию с новой порцией 20 см^3 *н*-гексана еще дважды. Экстракты объединяют.

7.5.2 Экстракт, полученный в соответствии с 7.5.1, переносят в делительную воронку вместимостью 100 см^3 и приливают 10 см^3 серной кислоты, насыщенной безводным сернокислым натрием, и осторожно встряхивают. Отделяют нижний слой и повторяют обработку до тех пор, пока кислота не станет бесцветной. Очищенный гексановый экстракт промывают в делительной воронке несколькими порциями (около 10 см^3) дистиллированной воды до нейтральной реакции промывных вод. Экстракт сливают через воронку с безводным сульфатом натрия, ополаскивают делительную воронку небольшим количеством *н*-гексана, присоединяя его к объединенному экстракту, и удаляют растворитель на ротационном испарителе до объема 0,1—0,2 см^3, а затем сушат на воздухе. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 *н*-гексана и используют для ввода в хроматограф.

7.5.3 Для проведения анализа проб воды с содержанием пестицидов более двух ПДК экстракт не упаривают, а измерив его объем для последующего расчета концентрации, используют для ввода в хроматограф.

7.6 Подготовка холостой пробы

Холостую пробу подготавливают аналогично пробе анализируемой воды (см. 7.5), используя 1000 см^3 дистиллированной воды.

Примечание — Холостую пробу подготавливают с целью выявления присутствия мешающих компонентов (примесей) в реактивах или посуде.

8 Порядок проведения анализа

8.1 Анализ проб воды проводят при условиях хроматографирования по 7.3.

8.2 Перед анализом пробы исследуемой воды проводят хроматографирование холостой пробы (1—2 мм^3 экстракта). Высота пиков или рассчитанное содержание мешающих компонентов, элюируемых одновременно с анализируемыми, не должно превышать 5 % нижнего значения диапазона измерений этих компонентов.

8.3 Для контроля градуировочного графика в хроматограф вводят микрошприцем 1—2 мм^3 любого градуировочного раствора пестицидов (см. 7.2.3). Если полученные результаты совпадают с градуировкой (см. 7.4.3), то вводят 1—2 мм^3 *н*-гексана (для промывания колонки), затем вводят 1 мм^3 очищенного экстракта пробы анализируемой воды (см. 7.5.2, 7.5.3).

8.4 Хроматографирование экстракта пробы анализируемой воды проводят не менее двух раз.

Примечания

1 Если концентрация компонента в экстракте пробы анализируемой воды превышает 0,8 верхнего значения градуировочной характеристики, экстракт разбавляют *н*-гексаном в 2—3 раза и повторяют измерения.

2 При хроматографировании серии проб анализируемой воды соблюдают требования 7.4.4.

9 Обработка результатов анализа

9.1 На полученных хроматограммах по времени удержания пиков идентифицируют содержащиеся в пробе пестициды. Отклонение абсолютного времени удержания от установленного при градуировке не должно превышать 1,5 %, а для относительного времени удержания — 3 %.

9.2 Рассчитывают средние значения высоты или площади пиков и времени удержания для каждого пестицида.

9.3 Если хроматограф снабжен компьютерной (микропроцессорной) системой сбора и обработки информации, то идентификацию и массовую концентрацию конкретного пестицида в пробе анализируемой воды устанавливают в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора. В случае отсутствия такой системы массу каждого из идентифицированных пестицидов A, мкг, в аликвоте экстракта, введенной в хроматограф, определяют по градуировочному графику.

9.4 Массовую концентрацию каждого из пестицидов в пробе анализируемой воды X, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{AV_2}{V_1V_3K}, \quad (1)$$

где A — масса соответствующего компонента в аликвоте экстракта, введенной в хроматограф, мкг;
V_2 — общий объем экстракта пробы, дм^3;
V_1 — объем аликвоты экстракта, введенный в хроматограф, дм^3;
V_3 — объем пробы воды, используемый для экстракции, дм^3;
K — коэффициент извлечения, указанный в таблице 3.

Таблица 3

Наименование пестицида	Коэффициент извлечения K
Альфа-ГХЦГ	0,97
Бета-ГХЦГ	0,94
Гамма-ГХЦГ	0,94
Альдрин	0,94
ДДТ	0,97
ДДЭ	0,98
ДДД	0,96
Гексахлорбензол	0,97
Гептахлор	0,96

9.5 За результат определения массовой концентрации конкретного пестицида принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных определений X_1 и X_2 пробы воды. Приемлемость результатов определения оценивают исходя из условия

$$200\frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)} \le r, \quad (2)$$

где r — значение предела повторяемости (см. таблицу 4).

При невыполнении условия (2) используют методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата измерений согласно ГОСТ ИСО 5725-6 (пункт 5.2) и рекомендации [1].

Примечание — При получении результатов измерений в двух лабораториях $X_{1лаб}$ и $X_{2лаб}$ результат измерений считают удовлетворительным при выполнении условия

$$200\frac{|X_{1лаб} - X_{2лаб}|}{(X_{1лаб} + X_{2лаб})} \le R, \quad (3)$$

где R — значение предела воспроизводимости (см. таблицу 4).

При невыполнении условия (3) для проверки прецизионности в условиях воспроизводимости каждая лаборатория должна выполнить процедуры согласно ГОСТ ИСО 5725-6 (пункты 5.2.2; 5.3.2.2) и рекомендации [1].

10 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 4, при доверительной вероятности P = 0,95.

Таблица 4

Наименование пестицида	Диапазон измерений массовой концентрации пестицидов, мкг/дм^3	Показатель точности (границы* интервала, в котором погрешность находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$) $\pm$ δ, %	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений при $P = 0,95$) r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при $P = 0,95$) R, %
Альфа-ГХЦГ, бета-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, альдрин, ДДТ, ДДД, ДДЭ, гексахлорбензол	0,1—6,0	30	28	42
Гептахлор	0,02—1,2			
* Установленные численные значения границ интервала для погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k = 2$.				

11 Контроль показателей качества результатов измерений

Контроль показателей качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение контроля стабильности результатов измерений с учетом требований ГОСТ ИСО 5725-6 (раздел 6) или рекомендаций [2].

12 Оформление результатов анализа

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025, при этом протокол испытаний должен содержать ссылку на настоящий стандарт с указанием метода определения.

Результаты измерений содержания конкретного пестицида в пробе анализируемой воды X, мкг/дм^3, представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего стандарта)

$$\overline{X} \pm \Delta \text{ либо } \overline{X} \pm U, \quad (4)$$

где $\overline{X}$ — результат измерений, полученный в соответствии с процедурой по 9.5, мкг/дм^3;

Δ — абсолютная погрешность измерений содержания конкретного пестицида, мкг/дм^3, рассчитываемая по формуле

$$\Delta = 0,01\delta\overline{X}, \quad (5)$$

если пробу анализируемой воды разбавляли, то значение Δ рассчитывают по формуле

$$\Delta = 0,01\delta K_p C_p, \quad (6)$$

где δ — относительная погрешность измерения содержания конкретного пестицида по таблице 4, %;

U — расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$, мкг/дм^3, рассчитываемая по формуле

$$U = 0,01U_{отн}\overline{X}, \quad (7)$$

где $U_{отн}$ — расширенная неопределенность (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k = 2$ по таблице 4.

Допускается результат измерений представлять в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta_{лаб}, \text{ мкг/дм}^3 \quad (8)$$

при условии $\Delta_{лаб} < \Delta$, где $\Delta_{лаб}$ — значение показателя точности измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений), установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений;

$$\overline{X} \pm U_{лаб}, \text{ мкг/дм}^3 \quad (9)$$

при условии $U_{лаб} < U$, где $U_{лаб}$ — значение расширенной неопределенности, установленное при реализации настоящего метода в лаборатории с учетом руководства [3] или рекомендации [4] и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений в лаборатории.

Примечание — При необходимости (в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО 5725-6 (пункт 5.2) для результата измерения $\overline{X}$ указывается количество параллельных определений и способ установления результата измерений.

Приложение А
(справочное)

Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную колонку длиной 1—3 м и внутренним диаметром 3—4 мм предварительно последовательно промывают хромовой смесью, дистиллированной водой, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. После этого ее сушат, вкладывают в конец, присоединенный к детектору, прокладку из стекловаты, заполняют сорбентом — хроматоном NAW DMCS (зернением 0,16—0,20 мм) с 5 %-ным силиконовым эластомером типа SE (SE-30, SE-52 или подобным). Масса сорбента — 7,5—15 г в зависимости от длины используемой колонки. Затем ее устанавливают в термостат колонок хроматографа. Готовую колонку прогревают в термостате хроматографа в потоке газа-носителя для удаления летучих соединений, присоединяя один конец к блоку ввода пробы. Во избежание загрязнения детектора другой конец колонки к детектору не присоединяют. Температуру термостата устанавливают на 25 °С—30 °С выше температуры хроматографирования и продувают колонку газом-носителем в течение 24—48 ч при скорости газа 50— 60 $см^3$/мин.

Библиография

[1] Рекомендация МИ 2881—2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа
[2] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
[3] Руководство ЕВРОХИМ/СИТАК	Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. 2-е издание, 2000, пер. с англ. — СПб, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002 г.
[4] Рекомендации по стандартизации Р 50.1.060—2006*	Государственная система обеспечения единства измерений. Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений

* Действуют в Российской Федерации.

УДК 663.6:006.354 МКС 13.060.50 ТН ВЭД 220100000 220110000 NEQ

Ключевые слова: питьевая вода, хлорорганические пестициды, методы анализа, определение массовой концентрации, газожидкостная хроматография

Редактор *Д.М. Кульчицкий*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 11.02.2014. Подписано в печать 21.02.2014. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,40. Тираж 158 экз. Зак. 308.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru