Государственный комитет СССР по гидрометеорологии
и контролю природной среды

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Методические указания. Охрана природы. Почвы. Оценка качества аналитических измерений содержания пестицидов и токсичных металлов в почве

РД 52. I8. I03-86

Обнинск I986

gost.e-ecolog.ru

Государственный комитет СССР по гидрометеорологии
и контролю природной среды

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Методические указания. Охрана природы. Почвы. Оценка качества аналитических измерений содержания пестицидов и токсичных металлов в почве

РД 52. I8. I03-86

Обнинск I986

УДК 543.038:632.95:631.4 Группа Т86

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Методические указания. Охрана природы. Почвы. Оценка качества аналитических измерений содержания пестицидов и токсичных металлов в почве

РД 52.18.103-86

Введен впервые

Срок введения установлен с 01.01.87 г.

Настоящие методические указания распространяются на порядок работы при контроле качества аналитических измерений содержания пестицидов и токсичных металлов в почве в системе Госкомгидромета.

Перечень условных обозначений, встечающихся в документе, помещен в приложении 4.

Издание официальное

ЧАСТЬ I. ПЕСТИЦИДЫ

I. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

I.I. Контроль качества анализов почвы на содержание остаточных количеств пестицидов, выполняемых в токсикологических подразделениях агрохимической службы (АХС) и в сетевых подразделениях Госкомгидромета, проводится с целью обеспечения достоверности результатов измерений и является частью работы по созданию единой системы управления качеством аналитических работ, обеспечивающей единство измерений.

Контроль качества аналитических работ включает:

внутренний (внутрилабораторный) контроль;

внешний (межлабораторный) контроль;

инспекционный контроль.

I.2. Внутренний контроль качества анализов почвы на содержание в них остаточных количеств пестицидов является обязательным и проводится во всех токсикологических подразделениях АХС (зональных агрохимических лабораториях - ЗАЛ, проектно-изыскательских станциях химизации сельского хозяйства - ПИСХ, лабораториях ЦИНАО, ВНИПТИХИМ и их филиалов) и в сетевых подразделениях Госкомгидромета, осуществляющих контроль загрязнения почв пестицидами (лабораториях или группах контроля загрязнения почв - ЛКЗП, ГКЗП; лабораториях физико-химических методов анализа - ЛФХМА).

Цель внутреннего контроля - своевременное выявление и устранение недопустимых (грубых) систематических и случайных погрешностей, оценка фактических величин случайных погрешностей и соответствия их предельно допустимым погрешностям, обеспечение точности текущих результатов анализа.

Внутренний контроль организуют руководители токсикологических подразделений АХС и сетевых подразделений Центров изучения и контроля загрязнения природной среды (ЦК ЗПС) Госкомгидромета.

I.3. Внешний (межлабораторный) контроль качества анализов почв на содержание остаточных количеств пестицидов проводят с целью оценки точности результатов анализов и качества работы сетевых подразделений. Внешний контроль проводится систематически два раза в год и является обязательным для всех токсикологических подразделений АХС и сетевых подразделений ЦК ЗПС. В системе Госкомгидромета внешний контроль проводит ИЭМ, а в АХС - филиалы ЦИНАО и ВНИПТИХИМ путем приготовления и рассылки контрольных образцов почвы (далее КО-почвы).

Результаты анализа КО-почвы, полученные в сетевых подразделениях ЦК ЗПС, направляют в ИЭМ. Результаты анализа КО-почвы, полученные в токсикологических подразделениях АХС, направляют в филиалы ЦИНАО и ВНИПТИХИМ, а также в головные организации ЦИНАО и ВНИПТИХИМ.

I.4. Инспекционный контроль качества аналитических работ в АХС осуществляют специалисты ЦИНАО и его филиалов, в системе Госкомгидромета - специалисты ИЭМ при выявлении грубых погрешностей в процессе внутреннего и внешнего контроля, а также при проверке работы на местах по выполнению аналитических измерений и ведению соответствующей документации. Цель инспекционного контроля - установление причин грубых погрешностей и их устранение, оказание методической помощи сетевым подразделениям.

I.5. Непременным условием успешного осуществления внутреннего и внешнего контроля является калибровка измерительной аналитической техники, которая проводится систематически раз в год при постоянно работающей аппаратуре и дополнительно в случае

ремонта аппаратуры или длительного ее простаивания.

2. КАЛИБРОВКА АППАРАТУРЫ

2.1. Газожидкостная хроматография (ГЖХ)

2.1.1. Установка, наладка и запуск на рабочий режим работы хроматографов осуществляется специалистами с завода-изготовителя или фирм типа "Агроприбор" или "Эталон", а также специалистами, имеющими опыт работы в наладке и эксплуатации хроматографов. Рекомендуется отдельное помещение для хроматографов. При отсутствии такой возможности установка хроматографа проводится в таком помещении, где атмосфера не будет содержать вещества, детектируемые с помощью детекторов типа электронного захвата (ДПР, ИРД, ЭЗД) или термоионного (хлорорганические растворители - четырех хлористый углерод, хлороформ; лаки или краски; работа с пластмассами - их резка, растворение; паяльные работы и т.п.). Хроматограф с термоионным детектором должен находиться в месте, где практически отсутствуют какие-либо сквозняки: открытие - закрытие дверей и окон способствует колебанию пламени и появлению ложных сигналов.

Подвод газов, квалификация газов (азота, водорода, воздуха) описаны в инструкциях по эксплуатации хроматографов и в работе "Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв/Под ред. С.Г. Малахова. - М.: Гидрометеоиздат, 1983, 128 с.

2.1.2. Обслуживание хроматографов осуществляется прибористом квалификации не ниже техника КИПиА и оператором, подготовленным к этой работе путем стажировок в методическом центре.

2.1.3. После наладки и настройки хроматографа на рабочий режим проводится проверка наличия линейности детектирования, т.е. пропорциональности между изменением концентрации пестицида в

стандартном растворе и высотой пика на хроматограмме, для всех рабочих (используемых) шкал электрометра, а также устанавливают аналогичную пропорциональность между шкалами электрометра, в соответствии с "Временными методическими рекомендациями по контролю загрязнения почв"/Под ред. С.Г. Малахова. – М.: Гидрометеоиздат, 1983, 128 с./ Сведения о хроматографе, режиме его работы оформляют в виде анкеты (приложение 1) и направляют в соответствующий методический центр.

2.1.4. Ежегодно и после капитального ремонта проводится проверка хроматографа согласно ГОСТ 8.485-83 по стандартному образцу (СО) – метафосу или линдану (гамма – ТХЦГ).

По результатам проверки составляют протокол по форме, определяемой ГОСТ 8.485-83, который хранят в лаборатории (приложение 2

2.1.5. Для установления погрешности ГЖХ-измерения и в соответствии с "Временными методическими рекомендациями по контролю загрязнения почв"/ Под ред. С.Г. Малахова. М.: Госкомгидромет, 1983, 120./ стандартный рабочий раствор вводится в хроматограф не менее 5 раз. Стандартное отклонение при $\ell = 5$ и $P = 0,95$ не должно превышать 6 мм, т.е. высота пиков (h) стандартного рабочего раствора должна находиться в пределах $h \pm 6$ мм.

2.2. Тонкослойная хроматография

Для получения сравнимых и достоверных результатов при проведении анализов с помощью метода тонкослойной хроматографии необходимо:

использовать пластинки одного и того же размера с одной и той же толщиной слоя сорбента;

обеспечить идентичность и правильность условий хранения и подготовки пластинок к анализу;

расстояние от стандартной линии до края пластинки должно составлять 15 мм;

длина пробега подвижного растворителя должна составлять 100 мм (расстояние от линии старта до линии фронта);

обеспечение насыщенности камеры парами растворителей;

погружение пластинки в подвижный растворитель на 5 мм;

использование стандартных сорбентов;

при нанесении определенных количеств экстрактов проб и эталонных растворов необходимо пользоваться одними и теми же измерительными устройствами.

Для оценки правильности получаемых результатов анализа к экстракту пробы (почвы или растения), содержащего А мг пестицида, добавляют А мг стандарта того же пестицида. Удвоение результата анализа, т.е. обнаружение 2А мг пестицида, с погрешностью ±20 % свидетельствует о правильности проведения анализа с помощью ТСХ.

Для документации хроматограмм, полученных на пластинках, рекомендуется зарисовка их на пергаментной бумаге или их черно-белая фотокопия. Для получения достоверных (количественных результатов) по возможности следует использовать инструментальные методы идентификации пятен на хроматограмме: спектрофотометрический, денситометрический, сканирующий спектрофотометрический.

3. ВНУТРЕННИЙ (ВНУТРИЛАБОРАТОРНЫЙ) КОНТРОЛЬ

3.1. Внутренний контроль качества аналитических работ проводится систематически в каждом токсикологическом подразделении АХС и в каждом сетевом подразделении ЦК ЭПС, осуществляющем контроль загрязнения почв пестицидами, посредством анализа КО-почвы с целью обеспечения точности текущих анализов:

при получении информации по состоянию загрязнения пестицидами почвы, т.е. при осуществлении массовых анализов;

при освоении новых методик или модификации (изменении) используемых методик;

при смене оператора;

при проверке новых или ранее используемых приборов после их ремонта;

при арбитражных анализах;

при неудовлетворительной оценке результатов внешнего контроля для выявления причин неудовлетворительных результатов и их устранения;

при систематических погрешностях, выявленных в процессе внутреннего контроля, превышающих допустимые погрешности.

3.2. Для внутреннего контроля могут быть использованы как внутрилабораторные КО, приготовленные руководителем работ в соответствии с РАЗД.7, так и внешние КО, направленные из научно-методического центра по запросу сетевого подразделения или полученные ранее при организации внешнего контроля. В последнем случае необходимо строго учитывать допустимые сроки хранения КО (см. РАЗД.7).

3.3. Анализы КО проводит каждый оператор, анализируя 3-4 КО-почвы 1-2 раза в полгода (или один раз в квартал). Результаты внутреннего контроля представляют в виде таблиц: табл. 1 - оценка потери пестицидов на стадиях анализа, табл. 2 - оценивание погрешности анализа. При использовании для внутреннего контроля внешнего КО необходимо дополнительно к табл. 1 и 2 оформить сведения по форме табл. 3 и направить в методический центр, откуда получены внешние КО.

3.4. Расхождения между результатами анализа должны удовлетворять выражению:

$$|\bar{X} - X_i| \leq \frac{2\bar{X}\Phi}{100} \qquad (I)$$

где X_i – минимальное (максимальное) значение результата;

Φ – величина, определяемая по табл. 4, значение которой выбирается в соответствии с тем интервалом, в который попадает значение $\bar{X}$.

При невыполнении условия (I) проводится повторное определение КО с оцениванием погрешности на всех стадиях анализа (экстракция, концентрирование и очистка, ГЖХ и ТСХ-измерение) для выяснения причины невыполнения условия (I).

3.4.1. Для оценивания эффективности экстракции и погрешности при экстракции используют КО, содержание пестицида в которых такое, чтобы пестициды можно было определить в неконцентрированном и неочищенном экстракте.

3.4.2. Для оценивания потери пестицидов и, соответственно, погрешности при концентрировании и очистке проводят экстракцию навесок исходной почвы и в эти экстракты вносят определенное количество, например, ацетонового раствора пестицида. При навесках почвы или растения 10, 20, 30 или 50 г этот объем ацетонового раствора будет составлять, соответственно, 0,2, 0,4, 0,6 и 1 мл. Экстракты с внесенными пестицидами осторожно перемешивают 1–2 мин и через 1 час после внесения проводят концентрирование и очистку этих экстрактов.

3.4.3. Для оценивания погрешности ГЖХ-измерений при ГЖХ-анализе экстрактов, полученных в соответствии с п. 3.4.1 и 3.4.2, проводят введение (или нанесение – при ТСХ) рабочего стандартного раствора пестицидов (или одного пестицида) не менее 5 раз, в

Таблица I

Результаты внутреннего контроля, полученные в АХС _____ (ЗАЛ,ПИСХ)
или _____ ЦК ЭПС (ЛКЗП, ГКЗП, ЛФХМА) в I9___ г.

Оценка потери пестицидов на стадиях анализа

Оператор	Время проведения анализа	Пестицид	Внесено мкг (q)	Неконцентрированный и неочищенный экстракт			Концентрированный очищенный экстракт (конечный результат)			
				Обнаружено			Обнаружено			Поправочный множитель (К-пересчета)
				X_1	$\%=\frac{X_1 \cdot 100}{q}$	$K_1=\frac{q}{X_1}$	X_2	$\%=\frac{X_2 \cdot 100}{q}$	$K_2=\frac{X_1}{X_2}$	$K=\frac{q}{X_2} \cdot 0,8$
I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II

Примечания. I. Краткое описание методики анализа приводят в примечании:
способ экстракции, очистки, концентрирования; метод анализа (ГЖХ, ТСХ);
метод идентификации (метод соотношения со стандартом, абсолютной калибровки и т.п.)

2. В случае отсутствия возможности определения пестицидов в неконцентрированном экстракте графы № 5–7 опускаются; результаты контроля записываются вдоль листа.

Таблица 2

Результаты внутреннего контроля, полученные в АХС (ЗАЛ, ПИСХ)
или ЦК ЗПС (ЛКЗПС, ГКЗП, ЛФХМА) в I9___ г.
Оценивание погрешности анализа

Оператор	Время проведения анализа	Пестицид	Навеска почвы или растения, v	Внесено в навеску, мкг q	Обнаружено, мкг x_i	Поправочный множитель (К-пересчета) $K=\frac{q \cdot 0{,}8}{\bar{x}}$	Метрологическая характеристика: Среднее обнаружение (без учета К) $\bar{x}$ млн$^{-1}$ (мг/кг)	Среднее обнаружение (без учета К) %	Число параллельных определений ℓ	S (%)	ε (%)	$Q_{отн.}$ (%)

Примечание. x_i – результаты параллельных определений
ℓ – число параллельных определений ($\ell \geq 3$)
$\bar{x}$ – среднее арифметическое из них: $\Sigma x_i / \ell$
$S=\sqrt{\frac{\Sigma(x_i-\bar{x})^2}{\ell-1}}$ – среднее квадратичное отклонение:

$$\varepsilon = \pm \frac{t_{P,\ell} S}{\sqrt{\ell}}, \quad Q_{отн.} = \frac{\varepsilon \cdot 100}{\bar{x}}$$

РД 52.18604-86 стр. 10

Таблица 3

Результаты анализа КО-почвы, выполненного

_____

(АХС, ЦК ЗПС, ПИСХ, ЗАЛ, ЛКЧП, ЛФХМА, ГКЗП)

I. Анализ выполнен _____

(оператор, ф.и.о.)

2. Метод анализа (ГЖХ, ТСХ) _____

3. Способ экстракции _____

_____

4. Метод очистки и концентрирования _____

_____

_____

5. Метод идентификации _____

_____

Шифр или № КО-почвы	Дата получения КО	Дата анализа КО	Идентифицированный пестицид	Результаты параллельных определений $млн^{-1}$ (мг/кг)	Число параллельных определений ℓ	Среднее арифметическое $млн^{-1}$ (мг/кг) $\bar{X}$	S

Руководитель учреждения
(ПСХ, ЗАЛ, ЦК ЗПС) (дата)

Руководитель токсикологического
подразделения или ЛКЗП, ЛФХМА, ГКЗП

Таблица 4

Величины допустимых отклонений единичных определений или интервалов количества пестицидов в почве

ДДТ, ДДЭ, симазин, прометрин, ГХЦГ + ГХК		Гамма, альфа-ГХЦГ, трефлан, 2,4-Д	
Интервал количества пестицида в почве, $\bar{X}$ млн$^{-1}$ (мг/кг)	Допустимое отклонение, %, Δ	Интервал количества пестицидов в почве, $\bar{X}$ млн$^{-1}$ (мг/кг)	Допустимое отклонение, %, Δ
0,005–0,050	80	0,001–0,010	80
0,051–0,10	40	0,011–0,020	40
0,11 –0,50	25	0,021–0,10	25
0,51 –1,0	20	0,11 –0,20	20
1,1 –5,0	17	0,21 –1,0	17
5,1 –10	16	1,1 –2,0	16
10,1 –50	14	2,1 –10	14
51 –100	17	11 –50	17
101 –200	20	51 –100	20

соответствии с "Временными методическими рекомендациями по контролю загрязнения почв"/Под ред. С.Г. Малахова. – М.: Гидрометеоиздат, 1983, 128 с.

3.5. Если погрешности (оцененные в результате п. 3.4.1–3.4.3) обусловлены неоптимальными условиями проведения анализа (неэффективное встряхивающее устройство, отсутствие необходимой посуды, неопытный оператор и т.п.) и их исключить невозможно, то рассчитывают поправочные множители (коэффициенты) – К-пересчета (см. табл. 1 и 2) по формуле

$$K = \frac{q \cdot A}{\bar{X}} \qquad (2)$$

где q – количество пестицида, внесенного в КО-почвы, растения, мкг; $\bar{X}$ – количество пестицида, обнаруженного в КО-почвы, растения (результаты анализа концентрированного и очищенного экстракта), мкг; A – величина, соответствующая среднему обнаружению пестицида; на основании многочисленных данных это составляет 80 %, т.е. $A = 0{,}8$.

3.5.1. Оценивание потери пестицидов на всех стадиях анализа проводят с помощью значения К-потерь (см. табл. 1):

K_1 – коэффициент, отражающий эффективность извлечения (экстракции) пестицидов из почвы или растения, которая считается отличной при обнаружении 80 % и более хорошей – 70–80 %, удовлетворительной – 70–60 %: т.е. приемлемой считается экстракция, когда K_1 не превышает 1,67;

K_2 – коэффициент, отражающий потери пестицидов при концентрировании и очистке экстрактов. Потери при очистке, как правило не превышают 10 %. Потери практически отсутствуют при концентрировании экстрактов на ротационном испарителе. Концентрирование

из г-образных колб сопровождается потерями пестицидов от 10 до 35 % (в зависимости от летучести пестицидов): в случае ДДТ и ДДЭ K_2 имеет значения не более 1,3 и 1,4 соответственно; ГХЦГ - не более 1,65; гексахлорбензола - не более 1,8; симазина - не более 1,5; 2,4-Д - не более 1,4.

3.5.2. K - пересчета - поправочный множитель (коэффициент), отражающий потери пестицидов на всех стадиях анализа. В связи с тем, что К - рассчитывают по формуле (2), значения К при эффективности извлечения 80 % находятся в пределах ДДТ и ДДЭ 1,0-1,3; ГХЦГ 1,2-1,6; ГХБ 1,3-1,7; триазиновых гербицидов 1,1-1,5; трефлана 1,2-1,7; 2,4-Д - 1,3-1,8.

При значении K - пересчета более 2 (формула 2) результаты внутреннего контроля подвергают тщательному анализу с целью установления причины грубых ошибок и их устранения в соответствии с п. 3.4.

3.6. Для контроля случайной составляющей погрешности результатов анализа проводят повторное определение каждой десятой пробы почвы или растения, т.е. каждую десятую пробу анализируют 2 раза в течение рабочего дня.

Отклонение результатов каждого параллельного определения от их среднего значения должны также укладываться в интервал, определяемый по формуле (1).

3.7. Результаты анализа внутреннего контроля помещают в "Журнал контроля качества аналитических работ" в виде табл. 1-3, а также в отчетных документах.

Результаты анализа параллельных определений каждой десятой пробы при контроле сходимости записывают в рабочий журнал рядовых анализов и в виде отдельной таблицы в отчетных материалах сетевого подразделения (справка, отчет).

3.8. В сетевых подразделениях АХС в журнал анализов внутрилабораторного контроля также записывают себестоимость каждой освоенной методики и хронометраж выполнения одного анализа из серии (партии).

3.9. Ответственность за проведение внутреннего (внутрилабораторного) контроля качества анализов (изготовление внутренних КО-почв, их использование, ведение журнала, обработка результатов и т.п.) возлагается на руководителя токсикологического подразделения АХС или начальника ЛКЗП или ЛОХМА в ЦК ЗПС Госкомгидромета.

4. ВНЕШНИЙ КОНТРОЛЬ

4.1. Внешний контроль проводится систематически один раз в полгода для проверки работы лабораторий и является обязательным. Внешний контроль проводится эпизодически для аттестации методик, выяснения их эффективности или надежности путем анализа КО-почвы, приготовленных в методическом центре. Количество параллельных определений не менее трех, содержание пестицидов в КО зависит от целей контроля (см. п.7.3).

Анализ КО проводят по методикам, используемым при массовом анализе проб почвы.

4.2. Одновременно с КО-почвы методический центр, осуществляющий внешний контроль, высылает эталонные растворы пестицидов (в запаянных стеклянных ампулах, либо в стеклянных пузырьках, залитых воском или сургучом) для оценки правильности работы аппаратуры или для приготовления внешних КО в сетевом подразделении.

4.3. Ответственность за проведение внешнего контроля, оформление соответствующей документации и ее отправку в методические

центры возлагается на руководителя токсикологического подразделения (АХС), ЛКЗП, ЛФХМА или ГКЗП (Госкомгидромет). Анализ КО выполняют в течение двух недель со дня получения КО.

КО-почвы хранят в сетевом подразделении в течение указанного в разд. 7 срока хранения и используют также для внутреннего контроля.

4.4. Внешний контроль в системе Госкомгидромета осуществляет ИЭМ. КО-почвы готовят в соответствии с разд. 7 и направляют их в мае и сентябре в сетевые подразделения ЦК ЗПС в виде двух комплектов по 4 КО-почвы (для каждого пестицида) для проведения контроля в первом и во втором полугодии. Примеры приготовления КО-почв, содержащих пестициды в разном наборе и количестве, приведены в табл. 5. Содержание пестицидов в одном комплекте может составлять 1-2 ПДК, во втором 5-10 ПДК. В сетевых подразделениях Госкомгидромета проводят анализ только почвенных проб.

Результаты внешнего контроля представляют в виде табл. 6, заполняя графы 1, 2, 3, 5, 6, 7 и направляют в ИЭМ: за I-ое полугодие к 01.02; за II-ое полугодие к 01.07.

После заполнения в ИЭМ граф 4, 8-10 табл. 6 и заключение ИЭМ с оценкой (в баллах, табл. 8) результатов внешнего контроля направляются в сетевое подразделение.

4.5. В АХС внешний контроль осуществляют региональные методические центры (филиалы ЦИНАО и ВНИПТИХИМ) под методическим руководством ЦИНАО ежегодно в марте и сентябре месяце.

КО-почвы с известными внесенными количествами пестицидов готовят в соответствии с разд. 7; КО-почвы полевого типа (с естественным содержанием пестицидов) готовят в соответствии с номенклатурой типов почвенных образцов, приведенной в табл. 7 и форме 1

КО-почвы рассылают во все ПИСХ или ЗАЛ соответствующей зоны обслуживания.

4.5.1. Результаты внешнего контроля включают в годовой отчет лаборатории и в "Журнал контроля качества аналитических работ". Ведомость с результатами контрольных анализов заполняют по форме (см. табл. 3) в трех экземплярах и направляют в ЦИНАО и в региональный методический центр (один экземпляр остается в контролируемой лаборатории).

В сопроводительной документации, высылаемой в филиал, контролируемая лаборатория сообщает сведения о методах экстракции, очистки экстрактов, концентрировании, идентификации и количественного определения пестицидов. Эти данные важны для получения сопоставимых результатов.

4.5.2. Кроме того в филиале ЦИНАО или ВНИИТИХИМ результаты контрольных анализов после оценивания по допустимым отклонениям в соответствии с табл. 4 и формулой (1) представляют в виде табл. 9 в трех экземплярах, которые направляют в контролируемую лабораторию, ЦИНАО или ВНИИТИХИМ (один экземпляр остается в региональном методическом центре).

4.5.3. Филиалы ЦИНАО и ВНИИТИХИМа в месячный срок после получения результатов контрольных анализов из контролируемых ПИСХ (АЛ) высылают заключение о качестве аналитических работ по контролируемым пестицидам. Заключение выдают на основе оценки правильности анализов контрольной партии образцов.

4.6. В случае неудовлетворительной оценки результатов внешнего контроля региональный методический центр или ИЭМ высылает повторные образцы. Сетевые подразделения в течение 3-х недель после получения КО обязаны выявить и устранить причины аналитических ошибок, сообщить о них в методический центр.

Таблица 5

Примеры комплектов КО-почвы, содержащих набор различных пестицидов в разных количествах

Метод анализа	Набор пестицидов в КО-почвы	Навеска почвы в КО, г	Содержание пестицидов на уровне 0,1-2 ПДК				Шифр КО	Содержание пестицидов на уровне 1-10 ПДК				Шифр КО
			Кол-во ацетонового раствора, мл	Концентрация пестицида в растворе, мкг/мл	Количество пестицидов в КО			Кол-во ацетонового раствора, мл	Концентрация пестицида в растворе, мкг/мл	Количество пестицидов в КО		
					мкг	млн$^{-1}$ (мг/кг)				мкг	млн$^{-1}$ (мг/кг)	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3
ГЖХ; ЭЗД	ХОП	I0	0,2 (смесь)	5-I0	I-2	0,I-0,2	ХОП(I)	0,5 (смесь)	5-I0	2,5-5	0,25-0,5	ХОП(II)
	в том числе:											
	ДДТ			2,5-5	0,5-I	0,05-0,I			2,5-5	I,25-2,5	0,I2-0,25	
	γ -ГХЦГ			I-2,5	0,2-0,50	0,02-0,05			I-2,5	0,5 -I,25	0,05-0,I2	
	α -ГХЦГ			I-2,5	0,2-0,50	0,2 -0,05			I-2,5	0,5-I,25	0,05-0,I2	
ГЖХ: ЭЗД	ХОП	I0	0,2 (смесь)					0,2 (смесь)				
	в том числе:											
	ДДТ			5-I0	I-2	0,I-0,2			50-I00	I0-20	I-2	
	ДДЭ			2,5- 5	0,5-I	0,05-0,I			25- 50	5-I0	9,5-I	
	γ -ГХЦГ			I-2,5	0,2-0,5	0,02-0,05			I0- 25	2- 5	0,2-0,5	
	α -ГХЦГ			I-2,5	0,2-0,5	0,02-0,05			I0- 25	2- 5	0,2-0,5	

Продолжение табл. 5

I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3
	ПХП или ПХК		0,2	50–I00	I0–20	I–2	ХОП(I)	0,2	I25–250	25–50	2,5–5	ХОП(II)
ЗЗД, ГЖХ	ХОП	I0	0,2 (смесь)	I–I0	0,2–0,2	0,02–0,2		0,2 (смесь)	I0–I00	2–20	0,2–2	
	трефлан		0,2	I0–20	2–4	0,2 –0,4	ХТФ(I)	0,2	50–I00	I0–20	I–2	ХТФ(II)
ГЖХ	ХОП	I0	0,2 (смесь)	I–I0	0,2–2	0,02–0,2		0,2 (смесь)	I0–I00	2–20	0,2–2	
ЗЗД	ПХП или ПХК		0,2	50–I00	I0–20	I–2		0,2	I25–250	25–50	2,5–5	
	трефлан		0,2	I0–20	2–4	0,2–0,4	ХПТФ(I)	0,2 (смесь)	50–I00	I0–20	I–2	ХПТФ(II)
ГЖХ	Триазины:	20	0,4 (смесь)					0,4 (смесь)				
	симазин			5–I0	2–4	0,I–0,2			50–I00	20–40	I–2	
ТИД	атразин			5–I0	2–4	0,I–0,2			50–I00	20–40	I–2	
	прометрин			7,5–I5	3–6	0,I5–0,4			75–I50	30–60	I,5–4	
ГЖХ	ХОП	30	0,2 (смесь)	I–I0	0,2–2	0,02–0,2		0,2 (смесь)	I0–I00	2–20	0,2–2	
ЗЗД	Трефлан		0,2	I0–20	2–4	0,2–0,4		0,2	50–I00	I0–20	I–2	

I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2	I3
ТИД	Триазины:		0,2 (смесь)					0,2 (смесь)				
	симазин			I0–20	2–4	0,I–0,2			I00–200	20–40	I–2	
	атразин			I0–20	2–4	0,I–0,2			I00–200	20–40	I–2	
	прометрин			7,5–I5	3–6	0,I5–0,4	ХТФТ(I)		I50–300	30–60	I,5–4	ХТФИ(II)
ГХК ЭЗД	2,4-Д	20	0,4	5–I0	2–4	0,I–0,2	КД(I)	0,4	50–I00	20–40	2–4	КД(II)

Примечание. Набор пестицидов в КО определяется возможностью методики и перечнем пестицидов, анализируемых в лаборатории.

Таблица 6

Результаты внешнего контроля, полученные в АСХ _____ или _____ ЦК ЗПС в 19 г.

Паспорт КО-почвы, приготовленного в _____ филиале ЦИНАО или ВНИПТИХИМа, ИЭМ в 19 г.

Шифр КО	Исходный материал (характеристика почвы, навеска в г)	Пестицид	Внесено, мкг, q	Обнаружено, мкг, X_i	К-перерасчета, используемый в сетевом подразделении $K=\frac{q \cdot 0{,}8}{\bar{X}}$	Метрологическая характеристика					Оценка в баллах (см.табл.9)
						Среднее обнаружение (без учета К)					
						млн$^{-1}$ (мг/кг) $\bar{X}$	%	ℓ	S	ε	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2

Примечание. Характеристика почвы – тип, pH, гумус

X_i – результаты параллельных определений;

$\bar{X}$ – среднее арифметическое из параллельных определений;

ℓ – число параллельных определений;

S, ε – см. примечание к табл. 3.2

Руководитель учреждения (директор филиала ЦИНАО или ВНИПТИХИМ, ИЭМ)

Руководитель токсикологического подразделения, ЦК ЗПС (ЛКЗП, ЛФХМА)

Форма I

Сопроводительный талон к почвенному образцу, отобранному для изготовления КО-почвы

1. Хозяйство _____

   район _____

   области _____

2. Дата взятия образца _____

3. Наименование материала образца (тип почвы)* _____

4. Исходная масса образца, кг _____

5. Число упаковок, шт. _____

6. Препарат (форма препарата, % д.в. в препарате) _____

7. Обработки предшествующих лет _____
   (указать пестицид)

8. Срок хранения образцов _____

9. Подпись лица, взявшего образец _____

* Для почвы необходимо указать тип, подтип почвы, pH, механосостав, гумус %.

Таблица 7

Форма журнала регистрации контрольных образцов почв

№ КО	Наименование материала образца	Место отбора (обработки пестицидов в предыдущие годы)	Дата поступления в ЦИНАО или филиал	Масса исходного материала, кг	Масса образца, высылаемого в ЗАЛ, ПИСХ	Общее число образцов	Дата отправки в ЗАЛ ПИСХ

обязательно указать обработку стойкими хлорорганическими и симм-триазиновыми пестицидами за последние пять лет.

Таблица 8

Оценка в баллах результатов внешнего контроля по определению остаточных количеств пестицидов в КО-почвы или КО-растения, полученные в сетевых подразделениях АХС и Госкомгидромета

Пестицид	К-пересчета $K=\frac{\bar{y}\cdot 0,8}{\bar{x}}$	Относительная погрешность, % $Q=\frac{S\cdot t_{\alpha,k}\cdot 100}{\sqrt{n}\cdot\bar{x}}$	Оценка в баллах, М
I	2	3	4
ДДТ, ДДЭ	$1,0 \leq K \leq 1,4$	≤ 20	5,0
		≤ 25	4,5
		≤ 30	4,0
		≤ 35	3,5
		≤ 40	3,0
		> 40	2,0
	$1,4 < K \leq 2,0$	≤ 20	4,0
		≤ 25	3,5
		≤ 30	3,0
		> 40	2,0
Гамма- и альфа-ГХЦГ	$1,0 \leq K \leq 1,65$	≤ 20	5,0
		≤ 25	4,5
		≤ 30	4,0
		≤ 35	3,5
		≤ 40	3,0
		> 40	2,0
	$1,65 < K \leq 2,0$	≤ 20	4,0
		≤ 25	3,5
		≤ 30	3,0
		> 40	2,0

Продолжение табл. 8

I	2	3	4
Трефлан	$1,0 \leq K \leq 1,5$	≤ 20	5,0
		≤ 25	4,5
		≤ 30	4,0
		≤ 35	3,5
		≤ 40	3,0
		> 40	2,0
	$1,5 < K \leq 2,5$	≤ 20	4,0
		≤ 25	3,5
		≤ 30	3,0
		> 40	2,0
Симазин	$1,0 \leq K \leq 1,5$	≤ 20	5,0
		≤ 25	4,5
		≤ 30	4,0
		≤ 35	3,5
		≤ 40	3,0
		> 40	2,0
	$1,5 < K \leq 2,0$	≤ 20	4,0
		≤ 25	3,5
		≤ 30	3,0
		> 40	2,0
Прометрин	$1,0 \leq K \leq 1,25$	≤ 20	5,0
		≤ 25	4,5
		≤ 30	4,0
		≤ 35	3,5
		≤ 40	3,0
		> 40	2,0
	$1,25 < K \leq 2,0$	≤ 20	4,0
		≤ 25	3,5
		≤ 30	3,0
		> 40	2,0

Продолжение табл. 8

I	2	3	4
2,4-Д	$1,0 \leq K \leq 1,4$	≤ 20	5,0
		≤ 25	4,5
		≤ 30	4,0
		≤ 35	3,5
		≤ 40	3,0
		> 40	2,0
	$1,4 < K \leq 2,5$	≤ 20	4,0
		≤ 25	3,5
		≤ 30	3,0
		> 40	2,0

Примечание. Общая оценка в баллах внешнего контроля представляет собой среднее арифметическое по всем контролируемым пестицидам (или группам: ХОП, триазины и т.п.):

$$M_{общ} = \frac{M_1 + M_2 + \dots M_e}{e}$$

В случае повторения грубых погрешностей (40 %) выдача результатов контроля загрязнения природной среды приостанавливается вплоть до устранения причин грубых погрешностей. Результаты контроля загрязнения, полученные ранее, пересматривают с точки зрения их достоверности и правомочности включения в отчетные материалы сетевого подразделения.

5. ИНСПЕКЦИОННЫЙ КОНТРОЛЬ

5.1. Инспекционный контроль качества анализов почв на остаточные количества пестицидов проводят специалисты ЦИНАО и его филиалов, ИЭМ в соответствии с планом научно-методического руководства сетевыми подразделениями, по заданию ВПО "Союзсельхозхимия" или УКЗ Госкомгидромета, а также в случае установления грубых погрешностей, выявленных в результате внешнего контроля.

5.2. Инспекционный контроль включает в себя проверку:

контроля планирования учета и отчетности (годовой и полугодовой план работы, контроля качества анализов, отчет за предыдущий год, наличие и состояние нормативно-технической документации, регламентирующей методы анализа почв на содержание пестицидов - методические указания, инструкции);

журнала регистрации поступающих в лабораторию КО-почв;

правильности приготовления основных и рабочих растворов пестицидов и реактивов, техника выполнения всех операций анализа;

Таблица 9

Результаты оценки качества выполнения анализов контрольных образцов почв, содержащих пестициды

ПИСХ, АЛ (ЛФХМА или группа контроля УГКС)

№№ пп	Шифр КО-почвы	Содержание пестицидов в КО-почв и растений, млн$^{-1}$ (мг/кг)							
		γ-ГХЦГ	α-ГХЦГ	β-ГХЦГ	п,п'-ДДТ	п,п'-ДДЕ	Симазин	Атразин	Трефлан

Примечание: "+" – результат укладывается в допустимые пределы;
"–" – результат не укладывается в допустимые пределы;
"?" – предусмотренный анализ не выполнен (не представлены данные)

Руководитель отдела филиала ЦИНАО, ВНИПТИУИМа (начальник ЛКЭЛ, ЛФХМА в ЦК ВПС).

рабочих журналов (в том числе журналы приготовления точных и вспомогательных растворов); расчеты и оформление результатов;

графика проверки приборов местными органами Госстандарта, наличие свидетельств и печатей об их метрологической поверке, акты проверок, проведенных органами метрологических служб;

результатов внешнего контроля, акты проверок (проведенных ЦИНАО или филиалами);

приборов и оборудования (правильность настройки, калибровочные графики, соответствие требованиям нормативно-технической документации, соблюдение правил эксплуатации приборов и оборудования, техники безопасности);

состояния внутреннего контроля качества анализов (журналы, способы приготовления КО или их наличие, систематическое проведение, величины систематических и случайных погрешностей: меры для устранения имеющихся грубых ошибок, выявленных в результате контроля).

5.3. Для выявления причин грубых ошибок, допущенных в процессе внешнего или внутреннего контроля, проводят сопоставление значений К-потерь и К-пересчета, получаемых в лаборатории, с регламентируемыми в разделе 3 настоящих методических указаний (п.3.5 и 3.6), а также дополнительный внутренний контроль с использованием КО, приготовленных в лаборатории, по программе, изложенной в п. 3.4.

5.4. В случае наличия грубых погрешностей (см. табл. 8), практически исключающих достоверность результатов анализа, инспектирующий имеет право запретить выдачу результатов контроля загрязнения объектов окружающей среды на срок, необходимый для их устранения, а также оценить степень достоверности ранее полученных результатов и правомочность включения их в отчетные материалы

сетевого подразделения (справка, отчет).

5.5. Для установления факта устранения причин грубых погрешностей в сетевом подразделении проводится внеочередной внешний контроль.

5.6. Результаты инспекционного контроля представляют в виде табл. I и 3 и оформляют в виде акта (форма 2) в 3-х экземплярах с направлением в соответствующий филиал ЦИНАО, (ВНИПТИХИМ) или ЦК ЗПС; ЦИНАО или УГКС (один экземпляр остается в инспектируемом подразделении).

6. КОНТРОЛЬ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ ПОЧВЕННЫХ ПРОБ

6.I. При осуществлении массового контроля за содержанием остаточных количеств пестицидов в почве, проведение анализа всех отобранных проб в кратчайшие сроки не всегда возможно. В этом случае возникает необходимость в достаточно длительном (до нескольких месяцев) хранении проб.

При хранении в почве возможно протекание физических, химических и микробиологических процессов, которые могут привести к снижению содержания пестицидов в пробах и искажению картины фактического загрязнения пестицидами почв и других объектов окружающей среды. Чтобы избежать этого необходимо иметь данные о влиянии условий хранения проб на изменение содержания в них пестицидов. Для этого в местах хранения рабочих проб (то есть проб, отобранных на полях сельхозугодий) закладывают почвенные пробы сравнения (ПС-почвы) с известным количеством контролируемого пестицида (внесенным или определенным ранее в процессе анализа полевых проб).

На длительное хранение (более 3-х месяцев) могут закладывать-

Форма 2

А К Т

проверки состояния аналитических работ по анализу пестицидов в почвах в АХС _____ (ЦИСХ, ЗАЛ) или _____ ЦК ЗПС (ЛКЗП или ГКЗП, ЛФХМА)

Дата _____ Местонахождение подразделений (адрес):

Акт составлен (Ф.И.О. и должность сотрудника ЦИНАО или филиала ЦИНАО; ИЭМ; УКЗ Госкомгидромета).

При проверке присутствовали (Ф.И.О. и должность специалистов ЛКЗП, ЛФХМА, ЗАЛ и ЦИСХ).

Проверкой установлено:

1. Состояние нормативно-технической документации _____

2. Состояние приборов и лабораторного оборудования _____

3. Состояние аналитических работ _____

Результаты контрольного анализа. Наименование и № образца. Метод анализа, полученные результаты _____

4. Результаты внутрилабораторного контроля _____

5. Выводы и предложения _____

Подписи сотрудников ЦИНАО, филиалов ЦИНАО, ИЭМ, УКЗ Госкомгидромета

Подписи сотрудников лаборатории

С актом ознакомлены и 1-й экз. получил:

Нач. ЛКЗП или ГКЗП; ЛФХМА

Нач. ЦК ЗПС

Заведующий ЗАО

Директор ЦИСХ

Основание: "Положение о Государственной агрохимической службе" и техническое задание ЦИНАО.

ся почвенные пробы, в которых предполагается наличие остаточных количеств персистентных пестицидов: ДДТ, ДДЭ, ГХЦГ, ПХП, ПКК, симазина, прометрина, атразина и др. Пробы хранят в воздушно-сухом состоянии в матерчатой, бумажной, картонной или деревянной таре в затемненных помещениях с температурой воздуха не выше 25 °С. По возможности для этих целей используют специальные холодильные установки или "холодные" комнаты.

6.2. ПС-почвы готовят аналогично КО-почвы (см. раздел 7). Для приготовления используют почву того же типа, которая представлена в полевых пробах. Используют ПС-почвы с двумя количествами контролируемого пестицида, равными 0,25 ПДК (м) и 1,0 ПДК (б) этого пестицида в почве. ПС-почвы с каждым содержанием пестицида берут в двухкратной повторности. Таким образом, для каждого типа почвы и в каждом месте хранения рабочих проб закладывают по 4 шт. ПС-почвы. Количество этих партий (по 4 шт. ПС-почвы) зависит от срока хранения отдельных партий полевых проб. Так, если предполагается анализ трех партий полевых проб с интервалом в один месяц (т.е. первая партия хранится один месяц, вторая - два месяца, третья - три месяца), то на хранение закладывают 12 шт. ПС-почвы (три партии по 4 ПС).

ПС-почвы готовят за 7-10 дней до массовой закладки рабочих проб почвы на хранение. Анализ ПС-почвы и рабочих проб почвы проводят по одинаковой методике. Содержание контролируемого пестицида в ПС-почвы определяют дважды: в день (дни) закладки рабочих проб (C_1) и в начале проведения анализа партии проб (C_2).

Коэффициент учета условий хранения проб (КУ) находят по формуле

$$K = \frac{C_1}{C_2} \qquad (3)$$

КУ - рассчитывают для ПС-почвы с большим и меньшим содержанием пестицида ($КУ_б$ и $КУ_м$ соответственно) для каждого места хранения рабочих проб почвы и каждого наименования контролируемого пестицида.

Данные анализа проб почвы, хранившихся совместно с ПС-почвы, умножают на величину КУ, полученного для соответствующего содержания пестицида в ПС. Полученные величины КУ приводят в отчетных документах.

7. КОНТРОЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ ПОЧВЫ

7.I. Методика отбора и подготовки почвенных проб для изготовления контрольных образцов

7.I.I. Контрольные образцы (КО) почвы с естественным содержанием пестицидов или с внесенными пестицидами готовят на естественной основе. Для этого используют типичные для данного региона почвы, характерные по агрохимическим свойствам. При изготовлении КО почвы с внесением пестицидов исходная почва или не должна содержать пестицидов или содержать их в количествах не более 0,0I млн$^{-I}$ (мг/кг). В последнем случае количество пестицида, обнаруженного в исходной почве, вычитается из результатов анализа КО-почвы.

7.I.2. Почвенный материал для приготовления КО с естественным содержанием пестицидов отбирают в год, предшествующий приготовлению КО, с сельхозугодий зон обслуживания в количестве, необходимом для одновременного приготовления КО для всех лабораторий зоны (с учетом анализа в 3-4 повторностях, количества лабораторий, перечня контролируемых пестицидов, величины навески в зависимости от метода анализа).

7.I.3. Почвенный материал для приготовления КО с внесением пестицидов отбирают из пахотного горизонта почвы с заведомо не загрязненных участков, т.е. не подвергавшихся последние 5 лет обработке стойкими хлорорганическими и симм-триазиновыми пестицидами. Перед отбором всей массы почвенного материала с выбранного участка отбирают 2-3 пробы почвы, в которых определяют содержание пестицидов. Если уровень загрязнения почв пестицидами выше 0,0I млн$^{-I}$ (мг/кг), то почву отбирают с другого незагрязненного участка, выбираемого аналогично.

7.I.4. Отбор проб почвы проводят в соответствии с Временными методическими рекомендациями по контролю загрязнения почв/Под ред. С.Г. Малахова. - М.: Гидрометеоиздат, I983, I28 с. и Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов. - М.: Минздрав, I980, 80 с. Транспортировку проб почвы производят только после их высушивания до воздушно-сухого состояния. Пробы почвы снабжают сопроводительным талоном (по форме I).

7.I.5. Для приготовления КО с внесенными пестицидами почвенный материал высушивают в сушильном шкафу при температуре 30 °С с принудительной вентиляцией до воздушно-сухого состояния. Высушенный и охлажденный почвенный материал освобождают от посторонних примесей, измельчают на машине или растирают в ступке и просеивают через сито с диаметром отверстий 0,5 мм. Фракцию, не прошедшую через сито, растирают до полного просеивания.

Усреднение почвенного материала проводят по методике усреднения почвенных проб при почвенно-агрохимических исследованиях методом ручного усреднения согласно Методическим указаниям по проведению контроля анализов почв в лабораториях единой специали-

зированной агрохимической службы. - М., 1981.

7.2. Методика внесения пестицидов и их смесей в КО-почвы

В навеску воздушно-сухой почвы (10, 20 или 30 г)*, просеянной через сито с размером отверстий 0,5 мм (после предварительного измельчения), помещают в бюксу или стеклянный стакан, добавляют дистиллированную воду в количестве 20-30 % от веса образца почвы, плотно закрывают и оставляют в таком виде на 20-28 ч. После этого во влажный образец вносят раствор пестицида в ацетон: количество ацетона составляет 0,5-2,0 % от веса навески воздушно-сухой почвы. Содержимое бюкса или стакана тщательно перемешивают стеклянной лопаточкой в течение 5-10 мин, плотно закрывают и оставляют на 20-28 часов. После этого сосуд открывают и оставляют на воздухе при комнатной температуре вдали от прямых солнечных лучей и вентиляционных устройств на 1-3 суток. В этих условиях почву доводят до воздушно-сухого состояния, образовавшиеся комочки почвы осторожно раздавливаются в бюксе или стакане стеклянным "гвоздиком".

7.3. Методика использования КО-почвы в анализе

7.3.1. Для определения в КО-почвы хлорорганических пестицидов (ХОП) при экстракции пестицидов путем встряхивания и при использовании в качестве неподвижной фазы SE-30 готовят ацетоновый раствор смеси п,п'-ДДТ, о,п'-ДДТ, п,п'-ДДЭ, гептахлора, гамма- и альфа-ГХЦГ или смеси п,п'-ДДТ, п,п'-ДДТ, п,п'-ДДЭ, гептахлора, гексахлорбензола и альфа-ГХЦГ. Это связано с тем, что при использовании фазы SE-30 о,п'-ДДТ и п,п'-ДДД, гексахлорбензол и гамма-ГХЦГ появляются на хроматограмме общими неразделенными пиками. При отсутствии тех или иных пестицидов готовят ацетоновые растворы, например, смеси п,п'-ДДТ, п,п'-ДДЭ, гамма- и альфа-ГХЦГ

* Навеска почвы КО зависит от используемой методики и метода идентификации (ГЖХ, ТСХ).

(см. табл. 5).

При определении в почве триазиновых гербицидов в зависимости от используемой неподвижной фазы SSE-30, OV-17, XE-60, или ПЦЭГС готовят ацетоновые растворы смеси симазина, прометрина атразина, прометрина и т.п.

При определении в почве 2,4-Д готовят ацетоновый раствор смеси этих пестицидов.

При определении в почве ХОП и трефлана готовят ацетоновый раствор смеси п,п'-ДДТ, п,п'-ДДЭ, гамма-, альфа-ГХЦГ и отдельно трефлана.

7.3.2. При приготовлении ацетоновых растворов смеси пестицидов целесообразно выбирать соотношение между ними, аналогичное соотношению в стандартном растворе. Например, рабочий стандартный раствор ХОП имеет следующую концентрацию: 0,2 мкг/мл п,п'-ДДТ, 0,1 мкг/мл, п,п'-ДДЭ и по 0,02 мкг/мл гамма- и альфа-ГХЦГ, т.е. соотношение компонентов ДДТ:ДДЭ:ГХЦГ = 10:5:1.

7.3.3. Количество пестицидов, вносимых в КО, зависит от целей и задач контроля. При оценке потери пестицидов на стадиях анализа количество вносимых пестицидов должно быть таким, чтобы их можно было определить в неконцентрированном экстракте.

Так при определении ХОП неконцентрированный экстракт может составлять 70-120 мл. Тогда при использовании в ГЖХ-анализа рабочего стандартного раствора с концентрацией, приведенной выше, количество вносимых в КО пестицидов (т.е. их содержание в 0,2-0,6 мл ацетонового раствора) должно составлять: 10-20 мкг ДДТ; 5-10 мкг ДДЭ и по 1,0-2,0 мкг ГХЦГ.

7.3.4. При определении фоновых уровней загрязнения содержание пестицидов в КО-почвы (исходная почва не должна содержать

пестициды) должно соответствовать возможным фоновым уровням, например, для ДДТ 0,001-0,01 млн$^{-1}$ (мг/кг).

7.3.5. При оценке методики анализа с точки зрения ее чувствительности содержание пестицида в КО-почвы должно находиться на уровне 0,1 и 1,0 ПДК.

При оценке надежности методики и измерительной аппаратуры содержание пестицида в КО-почвы должно находиться на уровне нижнего и верхнего предела обнаружения, например, 0,1 и 10 ПДК.

7.3.6. При организации инспекционного и внешнего контроля рекомендуется готовить КО-почвы, в которых содержание пестицидов составляет 0,1;1,0 и 10 ПДК.

7.3.7. Подготовленный КО-почвы, помещенный в стеклянный сосуд с пробкой, может храниться в течение определенного времени (табл. 10). При хранении КО-почвы более указанного срока необходим учет изменения содержания в нем пестицида, которое оценивают опытным путем для определенных типов и условий их хранения так, как описано в разделе 6.

Таблица 10

Сроки хранения КО-почвы, содержащих пестициды.
Температура хранения комнатная (18-25 °С)

Наименование пестицида	Срок хранения, мес.
Хлорорганические (ХОП): ДДТ, ДДЭ, ГХЦГ	6
Симм-триазиновые (симазин, прометрин)	3
2,4-Д	3
Трефлан	3
Фосфорорганические (метафос, карбофос, фозалон, фосфемид)	1

В АСХ на КО-почвы, приготовленный в методическом центре, заполняют паспорт (см. табл. 6), один экземпляр которого направляют в ЦИНАО.

ЧАСТЬ II. ТОКСИЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

I. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

I.I. Система контроля точности измерений почвенных проб на содержание в них металлов, выполняемых в лабораториях Общегосударственной службы наблюдения и контроля за уровнем загрязнения объектов среды (ОГСНК), предназначена для обеспечения требуемой точности в процессе текущих измерений и установления единства измерений.

I.2. Средствами контроля результатов измерений являются образцы для контроля, роль которых выполняют стандартные образцы почв, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 8.315-78; контрольные образцы, приготовленные по разработанному методу, а также сами анализируемые пробы (при контроле случайной составляющей погрешности).

I.3. Объектами контроля точности являются результаты измерений, получаемые по метрологически аттестованному методу - эмиссионному спектральному анализу, используемому при контроле загрязнения природных объектов металлами.

Значения точностных характеристик для метода эмиссионного спектрального анализа: показатель правильности Δ_0 и показатель воспроизводимости предоставлены в табл. II.

I.4. Контроль точности результатов текущих измерений осуществляется на основе проверки соответствия характеристик случайной и систематической составляющих погрешности результатов измерений контрольных образцов установленным нормативам.

I.5. Качество выполняемых анализов почвы на содержание в ней металлов методом эмиссионного спектрального анализа оценивают на основании контроля точности результатов измерений по количественному признаку.

I.6. Система контроля точности результатов текущих измерений

загрязненности почв металлами предусматривает внутренний, внешний и инспекционный контроль точности качества анализов.

I.7. Внутренний контроль качества анализов почвы на содержание в них металлов является обязательным и проводится во всех лабораториях сети ОГСНК, как внутри лабораторная деятельность, направленная на обеспечение требуемой точности текущих измерений.

I.8. Внешний контроль качества анализов почвы на содержание в них металлов является обязательным для всех сетевых лабораторий. В системе Госкомгидромета внешний контроль проводит Институт экспериментальной метеорологии (ИЭМ) два раза в год с целью оценки точности результатов анализа и качества работы сетевых лабораторий.

I.9. Инспекционный контроль качества аналитических работ осуществляют специалисты ИЭМ при выявлении грубых погрешностей в процессе внутреннего и внешнего контроля, а также при проверке работы на местах аналитических измерений и ведению соответствующей документации. Цель инспекционного контроля – установление причин грубых погрешностей и их устранение, оказание методической помощи сетевым подразделениям.

I.I0. Статистические методы контроля точности основаны на предположении о нормальном законе распределения случайной составляющей погрешности. Статистические гипотезы проверяются при доверительной вероятности $P = 0,95$.

I.II. Непременным условием успешного осуществления контроля точности является калибровка измерительной аналитической техники, которая проводится систематически раз в год при постоянно работающей аппаратуре и дополнительно в случае ремонта или длительного простаивания аппаратуры.

Таблица 11

Значения показателей точности методики

Металл	Чувствительность метода, $млн^{-1}$	Исследуемый интервал массовых долей, $млн^{-1}$	Зависимость точностных характеристик методики от массовой доли металла $млн^{-1}$	
			показателя воспроизводимости	показателя правильности
Кобальт	10	10–130	0,32x	0,20x + 0,43
Марганец	100	100–1200	0,17 x + 1,02	"
Ванадий	40	40–200	0,22 x	"
Медь	10	10–270	"	"
Молибден	5	5–15	"	0,20 x
		15–200	"	0,20 x + 0,43
Никель	10	10–300	"	0,20 x + 0,43
Олово	10	10–40	"	"
Свинец	10	10–260	"	"
Цинк	40	40–460	"	"
Хром	40	40–230	"	"

2. КАЛИБРОВКА АППАРАТУРЫ

2.1. В сетевых лабораториях в качестве спектрального прибора используются кварцевые спектрографы средней дисперсии (ИСП-28, ИСП-30) или дифракционные спектрографы ДФС-8, ДФС-452. Установка, наладка и запуск их осуществляется специалистами с завода-изготовителя, а также специалистами, имеющими опыт работы в наладке и эксплуатации спектрографов. При подготовке прибора к работе очень важно добиться равномерного освещения щели спектрографа, параллельности оптической скамьи источника и оси спектрографа и фокусировки спектрального аппарата, т.е. совмещению фотографической плотности с фокальной поверхностью. Все другие виды фокусировок проводятся на заводе изготовителе. Готовность прибора к работе проверяется по разрешению контрольных линий для отдельных частей спектра.

2.2. Обслуживание спектрографов осуществляется прибористом квалификации не ниже техника КИПа и оператором, подготовленными к этой работе с помощью стажировок в методическом центре.

2.3. После наладки и фокусировки спектрографа проводится проверка пропорциональности концентрации металла и интенсивности аналитических линий. Рабочая часть градуировочного графика должна лежать в интервале прямолинейной зависимости.

2.4. При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерение не менее трех образцов для градуировки, содержания измеряемого компонента, в которых должны охватывать весь диапазон МВИ. Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца условия:

$$-\lg\left(1+\frac{2\delta'(\Delta')}{c}\right) \leqslant \lg x - \lg c \leqslant \lg\left(1-\frac{2\delta'(\Delta')}{x}\right). \quad (4)$$

где $\delta^{c}(A^{c})$ - значение показателя воспроизводимости измерений, соответствующее содержанию C измеряемого компонента в образце для градуировки,

x - результат контрольного измерения.

3. ВНУТРЕННИЙ КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ

3.1. Внутренний контроль точности организует начальник сетевой лаборатории ОГСНК, осуществляющий контроль загрязнения почв металлами или старший инженер-химик.

3.2. Внутренний контроль точности проводят ежеквартально.

3.3. Внутренний контроль точности включает контроль стабильности градуировочной характеристики, контроль грубой погрешности и статистический контроль точности.

3.4. Если градуировочная характеристика нестабильная, делают вывод о невозможности применения измерительной установки для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов для градуировки. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

3.5. Дату проведения и результаты контроля стабильности градуировочной характеристики заносят в журнал "Внутренний контроль точности".

3.6. Контроль грубой погрешности осуществляет оператор по результатам средств контроля (контрольных измерений), выполняемых аналогично измерениям рабочих проб.

3.7. Результат контрольного измерения имеет грубую погрешность, если его отклонение от содержания измеряемого компонента C в стандартном или контрольном образце не превышает нормативов

контроля грубой погрешности измерений

$$|x - C| > 3\sigma(\Delta') \quad . \qquad (5)$$

3.8. При обнаружении грубой погрешности необходимо выявить и устранить причины ее появления, указывающие на недостаточное соответствие проведенных измерений требованиям методики выполнения измерений (МВИ).

3.9. Статистический контроль точности предназначен для оценки качества совокупности результатов текущих измерений, выполненных в течение контролируемого периода.

3.10. Статистический контроль точности предусматривает одновременный контроль воспроизводимости и правильности результатов текущих измерений.

3.11. Статистический контроль точности проводят для каждого контролируемого интервала рабочего диапазона концентраций. Отношение максимальных значений показателей воспроизводимости соседних контролируемых интервалов отличается не менее, чем в два раза.

3.12. При статистическом контроле воспроизводимости средством контроля являются стандартный или контрольный образец, а также совокупность партий проб, проанализированных за квартал, полгода, год.

Число средств контроля m должно быть не менее пяти.

3.13. Средство контроля выдают оператору в зашифрованном виде вместе с рабочими пробами. Оператор не должен знать какая проба является средством контроля.

3.14. Реальную воспроизводимость результатов измерений, полученных в лаборатории в течение контролируемого периода, устанавливают по результатам основных и повторных измерений средств контроля, выполненных в течение этого периода, а также по результатам

измерения контрольного образца с повторностью ℓ .

3.I5. Результаты основного A_j и повторного (контрольного X_j измерения средств контроля проверяют на наличие грубых расхождений. Результаты основного и повторного измерений имеют грубое расхождение, если

$$|A_j - x_j| > 2{,}8 \cdot \delta(\Delta) . \qquad (6)$$

В этом случае результаты измерений данного средства контроля из дальнейших расчетов исключают и выполняют дополнительное измерение другого средства контроля.

3.I6. Оценку показателя воспроизводимости текущих измерений рассчитывают по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{1}{2m} \sum_{j=1}^{m} (A_j - x_j)^2} . \qquad (7)$$

Оценку показателя воспроизводимости контрольного образца, проанализированного с повторностью ℓ находят по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{\ell} (x_j - \bar{x})^2}{\ell - 1}} , \qquad (8)$$

где $\bar{x} = \frac{\sum_{j=1}^{\ell} x_j}{\ell}$ $(\ell \geq 10)$.

3.I7. Воспроизводимость результатов текущих измерений за контролируемый период признают удовлетворительной, если для каждого контролируемого интервала выполняется условие:

$$S_B \leq K_B , \qquad (9)$$

где $K_B = \mu(f) \cdot \delta(\Delta)$ - норматив статистического контроля воспроизводимости для числа степеней свободы $f = m$ или $f = (\ell - 1)$ (приведен в табл. I приложения 3).

Результаты статистического контроля воспроизводимости заносят в журнал "Внутренний контроль точности" по форме табл. I2 или табл.I3.

3.I8. При статистическом контроле правильности средствами контроля являются стандартные образцы или контрольные образцы.

3.I9. Статистический контроль правильности проводят по результатам ℓ измерений каждого средства контроля ($\ell \geq$ I0).

3.20. Результат каждого контрольного измерения проверяют на наличие грубой погрешности. Результат контрольного измерения имеет грубую погрешность, если

$$|x_i - c| > \Delta_c + 3\delta(\Delta) . \qquad (I0)$$

В этом случае результат контрольного измерения из дальнейших расчетов исключают и выполняют еще одно измерение этого средства контроля.

3.2I. Оценку показателя правильности текущих измерений рассчитывают по формуле:

$$\theta = |\bar{x} - c| , \qquad (II)$$

где $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{\ell} x_i}{\ell}$.

Результат оценки показателя правильности заносят в журнал "Внутренний контроль точности".

3.22. Правильность результатов текущих измерений за контролируемый период признают удовлетворительной, если для каждого контролируемого интервала и каждого средства контроля выполняется условие

$$\theta \leq K_n , \qquad (I2)$$

где $K_n = \Delta_c + t_f \delta(\Delta)/\sqrt{\ell}$ - норматив статистического контроля правильности, t_f - квантиль t-распределения Стьюдента для числа степеней свободы $f = (\ell - 1)$. Приведен в табл. 2 приложения 3.

Результаты статистического контроля правильности фиксируют в журнале "Внутренний контроль точности".

Таблица I2

Расчет оценки показателя воспроизводимости текущих измерений

(название компонента)

Номер измерения	Номер пробы	Дата измерения	Результаты измерения с указанием единиц измерения x_j	$A_j - x_j$	$(A_j - x_j)^2$	Примечание

S

Таблица I3

Расчет оценки показателя воспроизводимости текущих измерений

Номер измерения	Номер пробы	Дата измерения	Результат контрольного измерения (с указанием единиц измерения) x_j	$x_j - \bar{x}$	$(x_j - \bar{x})^2$	Примечание

$\bar{x}$ =

S =

4. ВНЕШНИЙ КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ

4.1. Внешний контроль точности подразделяется на пассивный и активный.

4.2. Пассивный контроль точности – одна из форм внешнего контроля точности, основанная на обработке данных внутреннего контроля точности, предназначенная для оценки и сравнения качества сетевых лабораторий и принятие управляющих решений.

4.3. Проверку правильности организации и проведения внутреннего контроля точности оценивают за год для каждой лаборатории, рассматривая:

1) полноту проведения внутреннего контроля (проведение контроля грубой погрешности и контроля стабильности градуировочной характеристики, статистического контроля воспроизводимости, статистического контроля правильности);

2) выполнение требуемого числа контрольных измерений;

3) правильность соблюдения контролируемых периодов;

4) выявление и устранение причин неудовлетворительного качества измерений.

4.4. Качество организации проведения внутреннего контроля оценивается по пятибалльной системе согласно табл. 14.

4.5. Качество организации и проведения внутреннего контроля признают удовлетворительной, если выполняется соотношение

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{U_{gi}}{n} \geqslant 4{,}3 \quad , \qquad (13)$$

где U_{gi} – контролируемые операции,

n – число контролируемых операций.

При неудовлетворительном качестве организации и проведения внутреннего контроля точности в данной лаборатории выясняют причины и вырабатывают план его улучшения.

4.6. Оценку качества текущих измерений в сетевой лаборатории признают удовлетворительной, если удовлетворительны результаты статистического контроля точности (по данным формы табл. 15).

4.7. Наиболее квалифицированными признают лаборатории сети, в которых оценка показателя воспроизводимости $S_в$ не превышает величины 0,8 $K_в$ в течение года.

4.8. Активный контроль точности - одна из форм внешнего контроля точности, предназначенная для обеспечения единства и достоверности результатов измерений в лабораторной сети, основанная на проведении контрольных проверок и межлабораторных экспериментов и обработка их результатов.

4.9. При проведении контрольной проверки ИЗМ посылает в контролируемую лабораторию контрольные образцы с сопроводительным письмом, в котором указывает цель проведения данной контрольной проверки, порядок выполнения измерений с указанием их числа. Представление результатов измерений в ИЗМ приведено в форме 3.

4.10. Межлабораторный эксперимент предусматривает оценку показателей воспроизводимости и правильности результатов измерений контрольных образцов, полученных в нескольких лабораториях.

4.11. При проведении межлабораторного эксперимента ИЗМ рассылает в контролируемые лаборатории контрольные образцы с сопроводительным письмом, в котором указывает цель проведения межлабораторного эксперимента, порядок выполнения измерений с указанием их числа. Представление результатов контролируемых измерений в ИЗМ приведено в форме 3.

4.12. Для каждой контролируемой лаборатории i вычисляют среднее значение результатов контрольных измерений $\bar{X}_i$ откло-

Таблица I4

Оценка правильности организации и проведения внутреннего контроля

Контролируемые операции	Оценка в баллах	
	Выполнено	Не выполнено
I. Контроль грубой погрешности	5	3
2. Контроль стабильности градуировочной характеристики	5	3
3. Статистический контроль воспроизводимости	5	3
4. Статистический контроль правильности	5	2
5. Выполнение требуемого числа контрольных измерений	5	4
6. Правильность контролируемых периодов		
7. Выявление и устранение причин неудовлетворительного качества измерений	5	4

Таблица I5

Контроль точности измерений

за _____

период проведения внутреннего контроля

Статистический контроль

Контролируемый период	Число текущих измерений за контролируемый период	Статистический контроль воспроизводимости				Статистический контроль правильности				Оценка точности текущих измерений (удовлетв., неудовлет.)
		Число контролируемых измерений	Норматив контроля $K_в$	Оценка показателя воспроизводимости	Оценка воспроизводимости текущих измерений (удовлет., неудовлетвор.)	Число контрольных измерений	Норматив контроля $K_п$	Оценка показателя правильности	Оценка правильности текущих измерений (удовлетв., неудовлетв.)	

Форма 3

Представление результатов измерений контрольного образца в контролирующую организацию

_____

наименование лаборатории

Дата измерения

Номер измерения	Металл									
	Результаты измерений									

Начальник лаборатории

нение 0, среднего значения от действительного и среднее квадратическое отклонение

$$\bar{x}_i = \frac{1}{l}\sum_{j=1}^{l} x_{ij} \quad , \qquad (14)$$

$$\Theta_i = |\bar{x}_i - c| , \qquad (15)$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{1}^{l}(x_{ij}-\bar{x}_i)^2}{l-1}} , \quad i = 1,2 \ldots N, \qquad (16)$$

где l – число измерений средств контроля в каждой лаборатории;

N – число контролируемых лабораторий.

Полученные значения S_i сравнивают с нормативом статистического контроля воспроизводимости K_B (см. п. 3.17). Значения Θ_i сравнивают с нормативом статистического контроля правильности $K_П$ (см. п. 3.22).

Если $S_i > K_B$ или $\Theta_i > K_П$, то результаты измерений соответствующей лаборатории из дальнейших расчетов исключают.

Если из дальнейших расчетов исключают более 30 % результатов измерений, делают вывод о недостаточном уровне освоения или несовершенстве данной МВИ.

4.13. Для оценки близости значений S_i принимают критерий Кохрена. Рассчитывают величину:

$$G = \frac{S_{i\,max}^2}{\sum_{i=1}^{N} S_i^2} , \qquad (17)$$

где $S_{i\,max}^2$ – наибольшая из дисперсий;

N – количество контролируемых лабораторий.

Величину G сравнивают с $G_{табл}$ для соответствующих N и l (табл. 3 приложения 1). Если $G > G_{табл}$, то лаборатории, где $S = S_{i\,max}$ МВИ освоена хуже, чем в остальных

контролируемых лабораториях. $S_{i\,max}$ из дальнейших расчетов исключают и процедуру повторяют для следующего по величине значения $S_{i\,max}$ и количества контролируемых лабораторий $N = N - I$

Если исключают более 30 % результатов измерений, делают вывод о неодинаковой степени освоения данной МВИ.

4.I4. Для результатов контрольных измерений, для которых выполняется условие $G \leqslant G_{табл}$, оценивают близость средних результатов измерений $\bar{x}_i$ по контролируемым лабораториям. Для оценки близости значений S_i применяют однофакторный дисперсионной анализ. Рассчитывают величины:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \bar{x}_i \quad , \qquad (I8)$$

$$Q_1 = \ell \sum_{i=1}^{N} (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 \quad , \qquad (I9)$$

$$Q_2 = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{\ell} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \quad , \qquad (20)$$

$$F = \frac{N(\ell-1)\,Q_1}{(N-1)\,Q_2} \quad . \qquad (2I)$$

Полученную величину F сравнивают с $F_{табл}$, табл. 4 приложения 3.

Если $F > F_{табл}$, то из дальнейших расчетов исключают результаты измерений лабораторий, для которых достигается $max\,|\bar{x}_i - \bar{\bar{x}}|$

Расчеты повторяют для оставшихся результатов измерений и числа лабораторий $N = N - 1$. Если из дальнейших расчетов исключили результаты, для которых достигается $min\,Q_i$, то в соответствующей лаборатории МВИ освоена лучше, чем в других. Опыт таких лабораторий следует распространить в лаборатории сети.

Если [illegible], делают вывод об одинаковом уровне освоения данной МВИ в соответствующих контролируемых лабораториях и об обеспечении в них единства по этой МВИ.

Зам.директора - гл.инженер А.Д.Орлянский

Нач.отдела стандартизации и нормализации А.Н.Шаньгина

Зав.отделом, руководитель темы А.Ф.Козалев

Ответственные исполнители:

И.о.зав.лабораторией Э.И.Бабкина

И.о.зав.лабораторией Э.П.Махонько

Старший инженер Ю.С.Дыхалин

Исполнители:

Инженер Л.В.Сатаева

Ведущий инженер Г.Н.Мальцев

Старший инженер А.М.Шкляева

Инженер Н.Н.Лазарева

Соисполнители:

Зам.директора ЦИНАО С.Г.Самохвалов

Зав.отделом А.В.Кузнецов

Руководитель темы М.И.Лунев

Ответственный исполнитель В.В.Василенко

СОГЛАСОВАНО

Начальник УКЗ Госкомгидромета

Н.Ж.Гасилина

Начальник НТУ Госкомгидромета

В.М. Грузинов

СОГЛАСОВАНО

Директор НИИ

В.Ф.Иванов

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Обязательное

А Н К Е Т А

Характеристика газохроматографической аппаратуры

_____ ЦК ЭПС _____
(ЛЛХМА, ЛКЗЦ, или группа контроля)

_____

или _____ Агрохимслужбы
(ЗАЛ, ЦИСХ)

Тип хроматографа и дата его изготовления _____

Время приобретения и начала работы прибора _____

Вид детектора (ЭЗД, ДПР, ИРД, ТИД) _____

Величина фонового тока, А _____

Рабочая шкала электрометра, А _____

Расход газа-носителя азота, $см^3$/мин

через колонку _____

через детектор _____

общее _____

водорода _____ (для ТИД)

воздуха _____ (для ТИД)

Температура, °С

колонки _____

испарителя _____

детектора _____

Расход воды для охлаждения испарителя, капля/мин _____

Длина колонки, м _____

Объем аликвоты, вводимой в хроматограф, мкл _____

Линейный диапазон детектирования, нг (перечень пестицидов)*

Относительное время удерживания, мин (перечень пестицидов)

ВЭТТ для отдельных пестицидов (перечень пестицидов)*

Оператор (должность, специальность, Ф.И.О.)

---

* Представляют в виде таблиц, описанных в Временных методических рекомендациях по контролю загрязнения почв/Под ред. С.Г. Малахова. - М.: Гидрометеоиздат, 1983, 128 с./ на с. 67 и 71 соответственно.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Обязательное

ПРОТОКОЛ № _____

проверки хроматографа, принадлежащего

_____

(наименование организации)

Тип хроматографа _____ Детектор _____

Изготовитель _____ Год изготовления _____

Порядковый номер по системе нумерации предприятия-изготовителя

_____

Наименование и номера блоков _____

Условия поверки:

Температура окружающего воздуха _____ К(°С)

Атмосферное давление _____ кПа

Относительная влажность _____ %

Напряжение питания _____ В

I. Определение дрейфа и уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала

Наименование параметра по паспорту	Значение параметра действительное

2. Определение амплитуды выходного сигнала

Значение выходного сигнала	Среднее арифметическое значение выходного сигнала	Значение амплитуды выходного сигнала, полученное при измерении	Минимальное допустимое значение амплитуды выходного сигнала

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Справочное

Таблица I

Коэффициент, учитывающий ограниченность выборки для доверительной вероятности 0,95

f	$N(f)$
5	I,488
6	I,449
7	I,4I8
8	I,393
9	I,372
I0	I,353
II	I,336
I2	I,325
I3	I,3I2
I4	I,300
I5	I,290
I6	I,282
I7	I,274
I8	I,266
I9	I,259
20	I,253

Таблица 2

5 % - ные значения распределения Стьюдента

f	t_f
4	2,I32
5	2,0I5
6	I,943
7	I,895
8	I,860
9	I,833
I0	I,8I2
II	I,796
I2	I,786
I3	I,77I
I4	I,76I
I5	I,753
I6	I,746
I7	I,740
I8	I,734
I9	I,729
20	I,725

Таблица 3

5 %-ные пределы для отношения наибольшей эмпирической дисперсии к сумме N эмпирических дисперсий объема $\ell = 10$

N	$\ell = 10$
2	0,801
3	0,717
4	0,502
5	0,424
6	0,368
7	0,326
8	0,293
9	0,266
10	0,244
11	0,226
12	0,210

Таблица 4

Значения 5 %-ных верхних пределов уклонения величины F в зависимости от числа лабораторий N при числе измерений $\ell = 10$

N	$\ell = 10$
2	4,414
3	3,354
4	2,866
5	2,579
6	2,385
7	2,246
8	2,139
9	2,054
10	1,986
11	1,927
12	1,879

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Справочное

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АХС	– агрохимическая служба;
ЗАЛ	– зональная агрохимическая лаборатория;
ПИСХ	– проектно-изыскательские станции химизации сельского хозяйства;
ЦИНАО	– центральный институт агрохимического обслуживания сельского хозяйства;
ЛКЗП	– лаборатория контроля загрязнения почв;
ГКЗП	– группа контроля загрязнения почв;
ЛФХМА	– лаборатория физико-химических методов анализа;
КО	– контрольный образец;
СО	– стандартный образец;
ТСХ	– тонкослойная хроматография;
	– газожидкостная хроматография;
ЦК ЗПС	– центр контроля загрязнения природной среды;
ПДК	– предельно допустимая концентрация;
ПС	– пробы сравнения;
ХОП	– хлорорганические пестициды;
ПХБ	– полихлорбифенилы.

СОДЕРЖАНИЕ

Часть I. Пестициды

I. Основные положения .....
2. Калибровка измерительной аппаратуры .....
3. Внутрилабораторный контроль .....
4. Внешний (межлабораторный) контроль .....
5. Инспекционный контроль .....
6. Контроль условий хранения почвенных проб .....
7. Контрольные образцы почвы .....

Часть II. Токсичные металлы

I. Основные положения .....
2. Калибровка измерительной аппаратуры .....
3. Внутренний контроль точности .....
4. Внешний контроль точности .....
Приложение I .....
Приложение 2 .....
Приложение 3 .....
Приложение 4 .....

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

РАЗРАБОТАН — Научно-производственным объединением "Тайфун"
Госкомгидромета
Центральным институтом агрохимического обслуживания сельского хозяйства
Госагропрома

ИСПОЛНИТЕЛИ — А.Д.Орлянский, канд.физ.-мат.наук, А.Н.Шаньгина, А.Ф.Ковалев, Э.И.Бабкина, ст.науч.сотр., канд.хим.наук, Ю.С.Дыхалин, Э.П.Махонько, ст. науч.сотр., канд. физ.-мат.наук, Н.Н.Лаварева, А.М.Шклаева, Г.Н.Мальцев, Л.Б.Алексеева, Л.В.Сатаева, М.И.Лунев, зав.лаб., канд.хим.наук , В.В.Василенко, канд.хим.наук, мл.науч.сотр., В.Г.Цукерман.

УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ с I января 1987 года Заместителем председателя Госкомгидромета Н.П.Козловым

Подписано к печати 19.12.86 — № ТБ-02875
Формат бумаги 1. 19×28 — Печ.листов
Тираж 200 экз. — Заказ № 823

Бесплатно

Бюро копирования ОНТД НПО "Тайфун"
г. Обнинск, пр.Ленина, 82

gost.e-ecolog.ru