МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Федеральный научно-методический центр анализа и мониторинга окружающей среды МПР России»

_____ Г.М. Цветков

"17" _____ 2004 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2:4.204-04

(взамен ПНД Ф 14.2:4.74-96; ПНД Ф 14.1.79-96)

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА
2004 г.

(издание 2009 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

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

Зам. директора ФГУ «ФЦАО» – главный метролог  С.А. Струков

Разработчик:
Аналитический центр контроля качества воды ЗАО «РОСА»
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7
Телефон: (495) 439-52-13
Факс: (495) 435-13-00

Регистрационный код МВИ по Федеральному реестру ФР.1.31.2001.00330

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику выполнения измерений массовых концентраций хлорорганических пестицидов (ХОП) и полихлорированных бифенилов (ПХБ) в питьевых и природных водах в диапазоне от 0,00001 до 0,05 мг/дм^3, в сточных водах в диапазоне от 0,0001 до 0,05 мг/дм^3. Перечень определяемых веществ приведен в табл. 1.

Допускается выполнять измерения массовых концентраций свыше 0,05 мг/дм^3. Для этого требуется разбавление экстракта, но не более чем в 100 раз.

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

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

Хлорорганические пестициды (ХОП)	Полихлорированные бифенилы (ПХБ)
Альдрин	ПХБ-1 (2-хлорбифенил)
Альфа-ГХЦГ	ПХБ-11 (3,3′-дихлорбифенил)
Бета-ГХЦГ	ПХБ-28 (2,4,4′-трихлорбифенил)
Гамма-ГХЦГ (линдан)	ПХБ-52 (2,2′5,5′-тетрахлорбифенил)
Гексахлорбензол	ПХБ-77 (3,3′,4,4′-тетрахлорбифенил)
Гептахлор	ПХБ-81 (3,4,4′,5-тетрахлорбифенил)
ДДД	ПХБ-101 (2,2′,4,5,5′-пентахлорбифенил)
ДДЕ	ПХБ-118 (2,3′,4,4′,5-пентахлорбифенил)
ДДТ	ПХБ-126 (3,3′,4,4′,5-пентахлорбифенил)
Дильдрин	ПХБ-138 (2,2',3,4,4′,5'-гексахлорбифенил)
Кельтан	ПХБ-153 (2,2',4,4′,5,5'-гексахлорбифенил)
Метоксихлор	ПХБ-169 (3,3',4,4′,5,5'-гексахлорбифенил)
Эльдрин	ПХБ-180 (2,2',3,4,4′,5,5'-гептахлорбифенил)

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

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

Таблица 2 - Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости ХОП и ПХБ (при вероятности Р=0,95)

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

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

2.1. *Средства измерений*

2.1.1. Хроматограф газовый с электронозахватным (ЭЗД) или масс-спектрометрическим (МСД) детекторами;

- колонка хроматографическая капиллярная кварцевая с фазой 5%-дифенил-95%-диметилсилоксан, длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мкм, например, DP-5MS (или HP-608) фирмы "Hewlett Packard";
- компьютер с программным обеспечением;
- устройство для автоматического отбора и ввода проб.

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

2.1.3. Государственные стандартные образцы (ГСО) альдрина, альфа-

ГХЦГ, бета-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ (линдана), гексахлорбензола, гептахлора, 4,4`-ДДД, 4,4`-ДДЕ, 2,4`-ДДТ, 4,4`-ДДТ, дильдрина, кельтана, метоксихлора, эльдрина, ПХБ-1, ПХБ-11, ПХБ-28, ПХБ-29, ПХБ-52, ПХБ-77, ПХБ-81, ПХБ-101, ПХБ-118, ПХБ-126, ПХБ-138, ПХБ-153, ПХБ-166, ПХБ-169 и ПХБ-180 с содержанием основного вещества не менее 98 % или в виде растворов с относительной погрешностью аттестованного значения не более 4 %.

ПХБ-29 и ПХБ-166 используются в качестве свидетелей для контроля полноты извлечения определяемых веществ на различных стадиях подготовки пробы и выполнения измерении. Допускается применение других свидетелей.

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

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

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

2.1.6. Микрошприцы вместимостью 0,010; 0,050, 0,1, 0,5 и 1,0 $см^3$, например, фирмы «Hamilton».

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

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

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

2.2. Вспомогательные устройства

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

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

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

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

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

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

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

2.2.8. Насос форвакуумный производительностью 2,9 $м^3/ч$, например, фирмы «Edvards» (США).

2.2.9. Принтер любой.

2.2.10. Стакан химический вместимостью 25 $см^3$ по ГОСТ 25336.

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

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

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

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

2.2.15. Шкаф сушильный типа СНОЛ ТУ 16-681.032.

2.3. Материалы

2.3.1. Азот сжатый по ГОСТ 9293.

2.3.2. Бумага индикаторная универсальная.

2.3.3. Вата медицинская хирургическая хлопковая по ГОСТ 5556.

2.3.4. Гелий сжатый по ТУ 51-940.

Допускается использовать другие вспомогательные устройства и материалы с характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных..

2.4. Реактивы

2.4.1. Ацетон, х.ч. по ГОСТ 2603.

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

2.4.3. *н-* Гексан, ч, ТУ 6-09-3375-78, очищенный (см. п. 9.1.).

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

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

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

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения концентрации хлорорганических пестицидов (ХОП) и полихлорированных бифенилов (ПХБ) выполняют методом газовой хроматографии с использованием электронозахватного или масс-спектрометрического детектора после количественного извлечения анализируемых соединений гексаном и концентрирования экстракта.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

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

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

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

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

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

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

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

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

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

7.1 Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592 «Вода. Общие требования к отбору проб» и ГОСТ Р 51593 «Отбор проб. Питьевая вода» в стеклянные флаконы. Объем отбираемой пробы воды должен быть не менее 0,1 $дм^3$.

7.2. Отобранные пробы хранят в закрытых флаконах при температуре 2–10 °С не более 7 дней.

7.3. При отборе проб составляется сопроводительный документ по

утвержденной форме, в котором указывают:
- место, время и дату отбора;
- определяемый показатель;
- шифр пробы;
- должность, фамилию оператора, отбирающего пробу.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка аппаратуры

На компьютере в программе управления создают метод анализа с использованием абсолютной градуировки согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения. Газовый хроматограф, масс-спектрометрический детектор (МСД), электронозахватный детектор (ЭЗД) и автоматическое устройство для отбора и ввода проб готовят к работе в соответствии с инструкциями по эксплуатации. В качестве газа-носителя используют гелий, газа на поддув (для ЭЗД) – азот.

Рекомендуемые параметры газохроматографического анализа:

Система ввода пробы	без деления потока
Температура термостата колонок	
начальная	(100–140) °С
выдержка при начальной температуре	(2–10) мин
скорость нагрева	(5–10) °С/мин
конечная	(280–310) °С
выдержка при 310 °С	(2–10) мин
Расход газа носителя (гелия)	1–5 $см^3$/мин
Объем хроматографируемой пробы	0,001–0,005 $см^3$

Параметры масс-спектрометрического детектора:

Ионизация	электронный удар
Диапазон масс	50–550 а. е. м.
Температура интерфейса	(270–300) °С

Параметры электронозахватного детектора:

Температура термостата детектора	300–350 °С
Расход газа на поддув (азота)	15–40 $см^3$/мин

Параметры испарителя:

Температура испарителя	220–280 °С

В случае использования инжектора с программированием температуры:

Температурная программа	
начальная	130–150 °С

выдержка при начальной температуре	0,05–0,2 мин
скорость подъема	700–750 °С/мин
конечная	220–320 °С
выдержка при 310 °С	5–10 мин

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

8.2. Подготовка хроматографической колонки

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

8.3 Приготовление градуировочных растворов

8.3.1. Основные градуировочные растворы ХОП в ацетоне с массовой концентрацией 1 мг/см^3 готовят из ГСО или веществ гарантированной чистоты весовым способом или путем разбавления аттестованных растворов ацетоном (п. 2.1.3.).

8.3.2. В качестве основных градуировочных растворов ПХБ (в том числе свидетелей, например, ПХБ-29 и ПХБ-166) используют аттестованные растворы с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 в гексане или другом растворителе или готовят из ГСО или веществ гарантированной чистоты весовым способом.

8.3.3. Градуировочный раствор смеси ХОП с массовой концентрацией 0,05 мг/см^3 каждого вещества готовят из основных градуировочных растворов. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3, содержащую небольшое количество ацетона, последовательно микрошприцем вносят по 0,5 см^3 основного градуировочного раствора каждого ХОП (п. 8.3.1). Объем раствора доводят до метки ацетоном.

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

8.3.4. Промежуточный градуировочный раствор ХОП и ПХБ с массовой концентрацией каждого вещества 0,005 мг/см^3 готовят из градуировочного раствора смеси ХОП с массовой концентрацией 0,05 мг/см^3 и основных градуировочных растворов ПХБ (в том числе свидетелей, например, ПХБ-29 и ПХБ-166) с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3 добавляют 1 см^3 градуировочного раствора смеси ХОП и по 0,5 см^3 основного градуировочного раствора каждого ПХБ (п. 8.3.2). Объем раствора доводят до метки ацетоном.

Промежуточный градуировочный раствор ХОП и ПХБ хранят в

морозильной камере при температуре –(12–24) °С в герметично закрытых емкостях не более 6 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

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

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

Таблица 3 - Приготовление градуировочных растворов ХОП и ПХБ

№ р-ра	Массовая концентрация вещества в градуировочном растворе, мг/см^3	Раствор, используемый для разведения			Объем растворителя, см^3	Общий объем градуировочного раствора, см^3
		Номер раствора	Массовая концентрация вещества, мг/см^3	Добавляемый объем раствора, см^3		
C_1	0,005	Промежу-точный - ХОП и ПХБ	0,005	1,0	—	1,0
C_2	0,0025			0,50	0,50	1,0
C_3	0,001			0,20	0,80	1,0
C_4	0,0005			0,10	0,90	1,0
C_5	0,0001	C_3	0,001	0,10	0,90	1,0
C_6	0,00005	C_3	0,001	0,05	0,95	1,0
C_7	0,000025	C_3	0,001	0,025	0,975	1,0
C_8	0,00001	C_3	0,001	0,01	0,99	1,0
C_9	0,000005	C_5	0,0001	0,05	0,95	1,0
C_{10}	0,000001	C_5	0,0001	0,01	0,99	1,0
C_{11}	0,0000005	C_8	0,00001	0,05	0,95	1,0

Примечание: При приготовлении градуировочных растворов допускается использовать растворы с другими массовыми концентрациями с соответствующей корректировкой схемы приготовления.

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

8.3.6. Приготовление растворов свидетелей, например, ПХБ-29 и ПХБ-166.

Растворы ПХБ-29 и ПХБ-166 добавляют в каждую пробу перед пробоподготовкой (см. п. 9.3) в качестве свидетелей, а также используют для проверки стабильности градуировочной характеристики по п. 8.4.

Примечание 1: Допускается использовать для проверки стабильности градуировочной характеристики один из градуировочных растворов ХОП и/или ПХБ.

Примечание 2: Допускается в качестве свидетелей применять другие ХОП и/или ПХБ, в т. ч. и дейтерированные, например, 4,4'-ДДТ-d8.

8.3.6.1. Приготовление раствора №1 ПХБ-29 и ПХБ-166.

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

8.3.6.2. Приготовление раствора №2 ПХБ-29 и ПХБ-166.

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

8.3.6.3. Приготовление раствора №3 ПХБ-29 и ПХБ-166.

Для приготовления промежуточного раствора №3 с массовой концентрацией каждого вещества 0,0005 мг/см^3 в колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 промежуточного раствора №1 ПХБ-29 и ПХБ-166 и доводят объем раствора до метки ацетоном. Раствор № 3 используют для проверки стабильности градуировочной характеристики при хромато-масс-спектрометрическом анализе сточной воде.

8.3.6.4. Приготовление раствора №4 ПХБ-29 и ПХБ-166.

Для приготовления промежуточного раствора №4 с массовой концентрацией каждого вещества 0,00005 мг/см^3 в колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 промежуточного раствора №2 ПХБ-29 и ПХБ-166 и доводят объем раствора до метки ацетоном. Раствор № 4 используют для проверки стабильности градуировочной характеристики при хромато-масс-спектрометрическом анализе в питьевых и природных водах.

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

8.4. Установление градуировочной характеристики

8.4.1. Установление градуировочной характеристики при работе с масс-спектрометрическим детектором.

В программе управления выбирают режим измерения факторов отклика по методу абсолютной градуировки.

Каждый градуировочный раствор хроматографируют не менее двух раз в режиме селективного детектирования и/или полного сканирования при условиях, указанных в п. 8.1. и табл. 4. Для получения градуировочного графика используют два поддиапазона калибровки. №1 – растворы с C_6 по C_{10} и №2 – с C_1 по C_6 (табл. 3). Затем с помощью программного модуля градуировки управляющей программы получают для двух поддиапазонов измерения градуировочные графики для каждого анализируемого вещества и относительные градуировочные коэффициенты A_i, которые используют при обработке результатов (см. п.10).

Коэффициенты линейной корреляции для каждой градуировочной характеристики должны быть не менее 0,98.

Проверку стабильности работы хромато-масс-спектрометрической системы проводят в день измерения серии проб по результатам хроматографирования одного из растворов свидетелей, например, ПХБ-29 (п. 8.3.6.4).

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

8.4.2. Установление градуировочной характеристики при работе с электронозахватным детектором.

В программе управления выбирают режим измерения факторов отклика по методу абсолютной градуировки.

Компоненты идентифицируют по абсолютным временам удерживания.

Каждый из 4-х градуировочных растворов с C_8 по C_{11} (табл. 3) хроматографируют дважды при условиях, указанных в п. 8.1. Затем с помощью программного модуля градуировки управляющей программы получают для каждого анализируемого вещества градуировочный график и относительный градуировочный коэффициент A_i, который используют при обработке результатов измерений.

Коэффициенты линейной корреляции должны быть не менее 0,98.

Градуировку хроматографа с ЭЗД проводят 1 раз в 6 мес., а также при смене хроматографической колонки или после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования.

Проверку стабильности работы хромато-масс-спектрометрической системы или газового хроматографа с ЭЗД проводят перед измерением серии

проб по результатам хроматографирования одного из растворов свидетелей, например, ПХБ-29 (п. 8.3.6.4). Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное значение массовой концентрации отличается от аттестованного значения не более чем на 20 %, а время удерживания определяемого вещества в градуировочном растворе отклоняется от установленного при градуировке времени удерживания не более чем на 20 с.

Примечание: Допускается контролировать стабильность градуировочной характеристики по результатам измерений одного или нескольких ХОП и ПХБ. Перечень показателей, по которым проводят контроль, устанавливается в лаборатории.

Если условие стабильности градуировочной характеристики хромато-масс-спектрометрической системы или хроматографа с ЭЗД не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

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

Примеры хроматограмм ХОП и ПХБ на хромато-масс-спектрометре приведены в Приложении 2.

8.5. Установление поправочного коэффициента, учитывающего потери при пробоподготовке

Образцы для установления поправочного коэффициента, учитывающего потери при пробоподготовке, представляют собой пробы питьевых, природных и сточных вод с введенными добавками аттестованных растворов ХОП и ПХБ, соответствующими нижней, верхней границам и середине диапазона измерений. Для приготовления образцов используют пробы питьевых, природных и сточных вод, содержащие ХОП и ПХБ в массовых концентрациях меньше нижней границы измерений (для каждого определяемого вещества). Для этого дополнительно с каждой серией образцов проводят анализ холостой пробы: 100 $см^3$ отобранной воды подвергают процедуре подготовки пробы по п. 9.3 с добавлением только свидетелей и выполняют измерения по п. 9.4.

Приготовленные образцы с добавками подвергают процедуре пробоподготовки (см. п. 9.3), получая по 1 $см^3$ экстракта. Полученные экстракты хроматографируют и определяют массовую концентрацию каждого определяемого вещества (в том числе свидетеля) в образце, подвергнутом процедуре пробоподготовки. Затем вычисляют поправочный коэффициент $K_{пi}$, учитывающий потери при пробоподготовке по формуле:

$$K_{mi} = \frac{X_i}{C_i} \quad ,$$

где X_i – измеренное значение массовой концентрации определяемого вещества в *i*-ом образце, мг/дм^3;

C_i – аттестованное значение массовой концентрации определяемого вещества в *i*-ом образце, мг/дм^3;

Для каждой выбранной точки диапазона измерений используют не менее 10 образцов с одинаковой массовой концентрацией и рассчитывают K_{mi} для каждого выбранного результата. Поправочный коэффициент K_{mcp}, учитывающий потери при пробоподготовке, для всего диапазона измерений, рассчитывают как среднее арифметическое значение полученных коэффициентов K_{mi}. Поправочный коэффициент обязательно устанавливают при внедрении методики.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

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

9.1. Подготовка реактивов

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

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

9.2. Подготовка аппаратуры

Газовый хроматограф, масс-спектрометрический детектор (МСД), электронозахватный детектор (ЭЗД) и автоматическое устройство для отбора и ввода проб выводят на рабочий режим в соответствии с установленными условиями хроматографического анализа. Рекомендуемые условия приведены в п. 8.1. На компьютере в программе управления активизируют метод анализа.

9.3. Подготовка пробы

В мензурку вместимостью 100 см^3 помещают 100 см^3 анализируемой пробы воды. В питьевую или природную воду добавляют 0,050 см^3 раствора свидетелей №2 с массовой концентрацией 0,001 мг/см^3 в ацетоне, что

составляет 0,00005 мг каждого свидетеля. В сточную воду добавляют 0,050 $см^3$ раствора свидетелей №1 с массовой концентрацией 0,01 мг/$см^3$ в ацетоне, что составляет 0,0005 мг каждого свидетеля. Добавляют натрия хлористого до насыщения (3–4 г) и содержимое мензурки переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ гексана, делительную воронку устанавливают в кольцо шюттель-аппарата, закрепляют держателем и включают шюттель-аппарат на 10 мин со скоростью 60–80 встряхиваний в мин. После остановки шюттель-аппарата делительную воронку оставляют в покое до разделения фаз (~15 мин). Гексановый экстракт фильтруют через натрий сернокислый (5–7 г), предварительно смоченный гексаном (~2 $см^3$), и собирают в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$. Натрий сернокислый промывают гексаном дважды порциями по 2 $см^3$, смыв присоединяют к экстракту.

Примечание: Допускается осуществлять экстракцию ручным способом в течение 10 мин.

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

Для сточной воды экстракт упаривают на песчаной бане при температуре 65±5 °С в токе воздуха до объема 10 $см^3$. Затем 1 $см^3$ этого экстракта помещают во флакон вместимостью 2 $см^3$ и герметично закрывают.

9.4. Проведение измерений

Полученные экстракты анализируют в тот же день. В случае невозможности немедленного проведения измерения экстракты хранят в герметично закрытых флаконах вместимостью 2 $см^3$ в холодильнике при температуре (2–10) °С или в морозильной камере при температуре –(12—24) °С не более 1 месяца. Экстракты перед выполнением измерений выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

При работе с масс-спектрометрическим детектором измерения ХОП и ПХБ осуществляют в режиме полного и/или селективного детектирования. Идентификацию соединений проводят, соблюдая следующие правила:

- относительная интенсивность пиков 3-х ионов (1-го основного и 2-х подтверждающих) на хроматограмме не должна отличаться более чем на 20 % от относительной интенсивности этих пиков в справочном масс-спектре. Справочный масс-спектр может быть получен при хроматографировании градуировочного раствора на хромато-масс-спектрометрической системе в режиме полного сканирования или взят из справочной библиотеки;

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

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

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

При работе с электронозахватным детектором определяемые компоненты идентифицируют по времени удерживания в соответствии с градуировкой, время удерживания не должно отличаться от установленного при градуировке более чем на 20 с. На хроматограмме измеряют площади пиков определяемых веществ, результаты измерений обрабатывают в соответствии с п. 10.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений массовых концентраций ХОП и ПХБ и свидетелей выполняют с помощью управляющей программы в соответствии с градуировочной характеристикой с учетом концентрирования и потерь при пробоподготовке или рассчитывают по формуле.

$$X = \frac{S_x * V_э}{A_i * K_{пср} * V_a},$$

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

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

$V_э$ – объем экстракта, см^3;

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

V_a – объем анализируемой пробы воды, дм^3

$K_{пср}$ – поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке (п. 8.5).

Примечание: В связи с тем, что величины поправочных коэффициентов $K_{пср}$, учитывающих потери при пробоподготовке ХОП и ПХБ для каждого вещества (п. 8.5), соизмеримы с величиной поправочного коэффициента свидетеля $K_{псв}$ (± 5 %), допускается при обработке результатов измерения использовать $K_{псв}$, рассчитываемый по формуле:

$$K_{псв} = X_{св}/C_{св},$$

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

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

Полученные результаты измерений считают удовлетворительными в случае, если измеренное значение массовой концентрации свидетеля в пробе отличается от аттестованного не более, чем на 40 %. Если это условие не выполняется, анализ пробы повторяют, используя вторую порцию пробы.

Таблица 4 - Хроматографические и масс-спектрометрические характеристики ХОП и ПХБ

Наименование определяемого вещества	Массовые числа ионов, а.е.м.	
	Основной ион	Подтверждающие ионы
ПХБ-1	188,0	152,0; 76,0
альфа-ГХЦГ	180,9	218,9; 109,0
Гексахлорбензол	283,8	141,9; 248,8
бета-ГХЦГ	180,9	218,9; 109,0
гамма-ГХЦГ (линдан)	180,9	186,0; 150,0
ПХБ-11	222,0	152,0; 224,0
ПХБ-29	255,9	258,0; 186,0
ПХБ-28	255,9	258,0; 186,0
Гептахлор	271,8	100,0; 236,8
ПХБ-52	292,0	290,0; 220
Альдрин	66,0	262,8; 292,9
Кельтан	139,0	111,0; 250,0
ПХБ-101	254,0	256,0; 184,0
ДДЕ	246,0	176,0; 281,0
ПХБ-81	292,0	290,0; 220,0
Дильдрин	79,1	262,8; 107,9
ПХБ-77	292,0	290,0; 220,0
Эльдрин	262,8	81,0; 244,9
ДДД	235,0	165,1; 199,0
2,4′-ДДТ	235,0	165,1; 199,0
ПХБ-118	254,0	256,0; 184,0
ПХБ-153	290,0	218,0; 145,0
4,4′-ДДТ	235,0	165,1; 199,0
ПХБ-138	290,0	288,0; 145,0
ПХБ-126	254,0	256,0; 184,0
ПХБ-166	290,0	218,0; 145,0
Метоксихлор	227,1	152,1; 274,1
ПХБ-180	162,0	252,0; 144,0
ПХБ-169	290,0	218,0; 145,0

Примечание: органические вещества перечислены в порядке возрастания времен удерживания.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений в протоколе представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, P = 0,95$$

где $\Delta = \delta * 0,01 * X$,

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

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

при массовой концентрации от 0,00001 мг/дм^3 до 0,0001 мг/дм^3 - 0,000001 мг/дм^3;

свыше 0,0001 мг/дм^3 до 0,001 мг/дм^3	- 0,00001 мг/дм^3;
свыше 0,001 мг/дм^3 до 0,01 мг/дм^3	- 0,0001 мг/дм^3;
свыше 0,01 мг/дм^3 до 0,1 мг/дм^3	- 0,001 мг/дм^3;
свыше 0,1 мг/дм^3	- 0,01 мг/дм^3.

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости), осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в табл. 5.

12.2. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в табл. 5.

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

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

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

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %	Критическая разность* (при $n_1=n_2=2$), %
Хлорорганические пестициды			
от 0,00001 до 0,0001 включ.	59	84	73
св. 0,0001 до 0,001 включ.	48	67	57
св. 0,001 до 0,01 включ.	34	49	42
св. 0,01 до 0,05 включ.	28	39	34
Полихлорированные бифенилы			
от. 0,00001 до 0,0001 включ.	59	84	73
св. 0,0001 до 0,001 включ.	50	70	60
св. 0,001 до 0,05 включ.	34	49	42

** — относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях; n_1 – количество результатов параллельных определений, полученных в первой лаборатории, n_2 – количество результатов параллельных определений, полученных во второй лаборатории.*

13.2. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля:

Анализируют образец для контроля, приготовленный с использованием ГСО или вещества гарантированной чистоты. Результат контрольной процедуры $К_к$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$K_K = X - C, \text{ где}$$

Х–результат анализа, мг/дм^3;

С–аттестованное значение определяемого вещества в образце для контроля, мг/дм^3.

Для оценки качества процедуры выполнения анализа рассчитывают норматив контроля К (мг/дм^3) по формуле:

$$К = Х \times \delta_л \times 0,01,$$

где $\pm$ $\delta_л$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК.

Примечание: На первом этапе допускается считать $\delta_д$=0,84×δ, где δ – показатель точности МВИ (табл. 2).

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$|K_к| \leq |K|$,

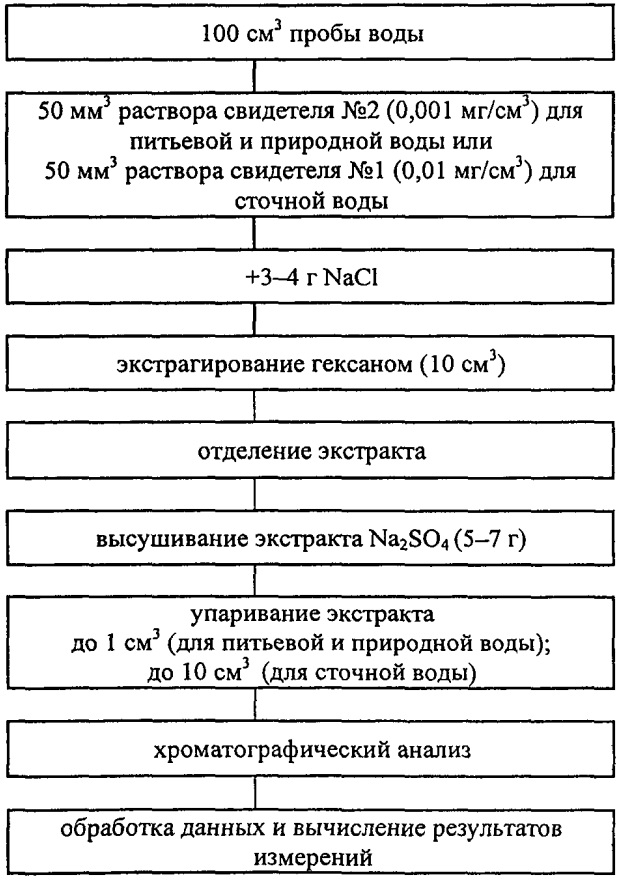
процедуру анализа признают удовлетворительной. Претензии к качеству процесса измерений не предъявляют.

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

13.3. Процедуру контроля стабильности показателей качества результатов анализа (повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности) проводят в соответствии с порядком, установленным в лаборатории.

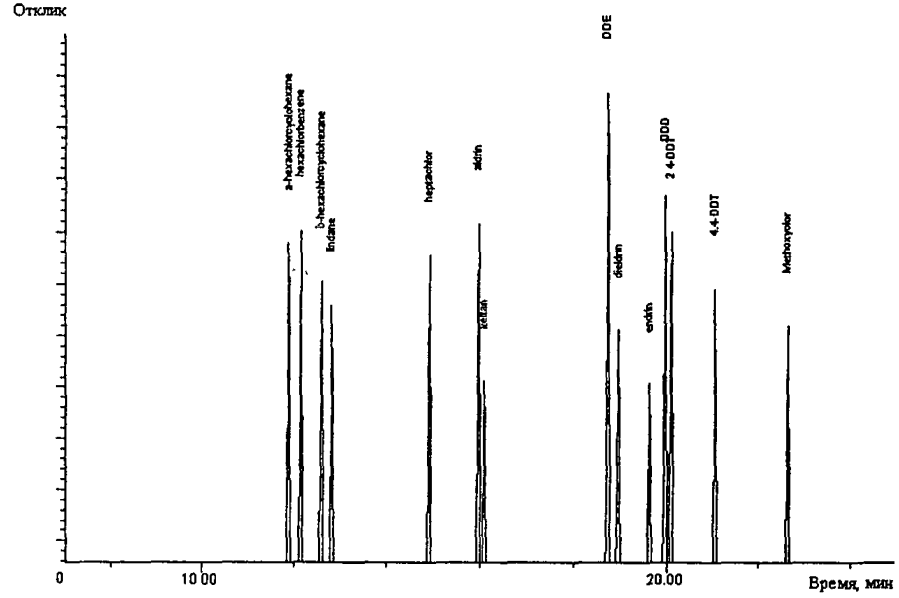
ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Блок-схема анализа *ХОП* и *ПХБ* в питьевой, природной и сточной водах

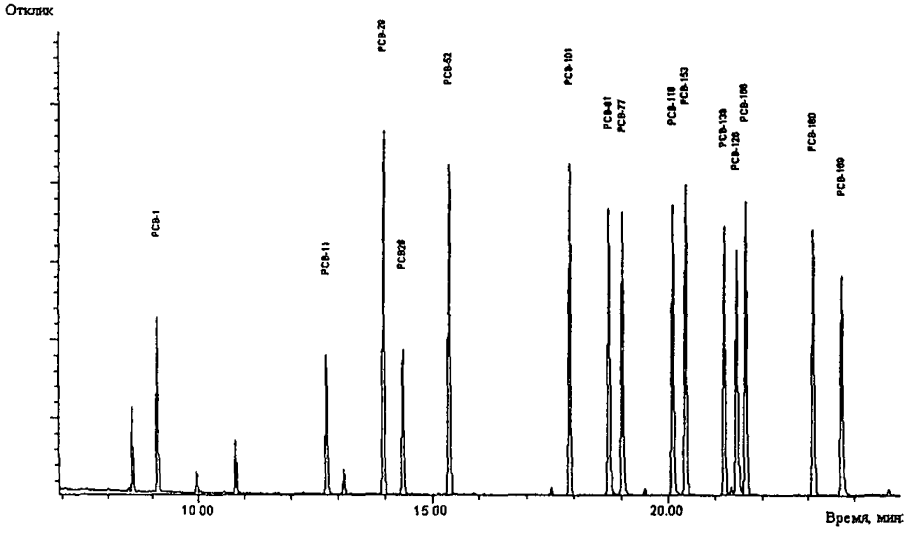


ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Пример типичной хроматограммы ХОП при анализе на хромато-масс-спектрометре



Пример типичной хроматограммы ПХБ при анализе на хромато-масс-спектрометре



2239

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.12.139/2008

Методика выполнения измерений массовых концентраций хлорорганических
(наименование измеряемой величины, объекта)
пестицидов и полихлорированных бифенилов в питьевых, природных и сточных водах газохроматографическим методом,
(и метода измерений)
разработанная Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» (г. Москва),
(наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ)
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.
Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений
(вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ)

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

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Г.И. Терентьев

Дата выдачи: 08.12.2008 г.

Срок действия: ----

М.П.

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

METRON

Приложение к свидетельству № 223.1.01.12.139 / 2008
об аттестации методики выполнения измерений
массовых концентраций хлорорганических пестицидов и
полихлорированных бифенилов в питьевых, природных и сточных водах
газохроматографическим методом

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=1), σ_R, %	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости при n=2), $\sigma_{R_{\bar{x}}}$, %	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95 и n=1), ± δ,%	Показатель точности[1] (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95 и n=2), ± δ_x,%
Хлорорганические пестициды					
от 0,00001 до 0,0001 включ.	21	30	26	60	52
св. 0,0001 до 0,001 включ.	17	24	20.5	48	41
св. 0,001 до 0,01 включ.	12	17.5	15	35	30
св. 0,01 до 0,05 включ.	10	14	12	28	24
Полихлорированные бифенилы					
от 0,00001 до 0,0001 включ.	21	30	26	60	52
св. 0,0001 до 0,001 включ.	18	25	21.5	50	43
св. 0,001 до 0,05 включ.	12	17.5	15	35	30

Примечание – *n* - количество результатов параллельных определений, необходимых для получения окончательного результата измерений

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости, воспроизводимости и критической разности при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя единичными результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %	Критическая разность (относительное значение допускаемого расхождения между двумя средними арифметическими результатами измерений, полученными в разных лабораториях при $n_1 = n_2 = 2$), $CD_{0,95}$, %
Хлорорганические пестициды			
от 0,00001 до 0,0001 включ.	59	84	73
св. 0,0001 до 0,001 включ.	48	67	57
св. 0,001 до 0,01 включ.	34	49	42
св. 0,01 до 0,05 включ.	28	39	34
Полихлорированные бифенилы			
от 0,00001 до 0,0001 включ.	59	84	73
св. 0,0001 до 0,001 включ.	50	70	60
св. 0,001 до 0,05 включ.	34	49	42

Примечание - n_1 - количество результатов параллельных определений, полученных в первой лаборатории; n_2 - количество результатов параллельных определений, полученных во второй лаборатории.

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

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений. Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

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

gost.e-ecolog.ru