

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. 18. 103-36

Обнинск 1986

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. 18. 103-86

Обнинск 1986

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, встречающихся в документе, помещен в приложении 4.

Издание официальное

ЧАСТЬ I. ПЕСТИЦИДЫ

I. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

I.1. 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-исследовательских 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.

1.3. 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.

1.4. 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.

1.5. 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 (ДЭЗ, 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.: Гидрометеиздат, 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 ^{II}Временными методическими рекомендациями по контролю загрязнения почв/Под ред. С.Г. Малахова. — М.: Гидрометеиздат, 1983, 128 с./Сведения о хроматографе, режиме его работы оформляют в виде анкеты (приложение I) 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 — ГХЦГ).

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 ^{II}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 $\pm 20\%$ 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:

$$|\bar{x} - x_i| \leq \frac{2\bar{x}\phi}{100} \quad (I)$$

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 определять 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 (ЛКЭП, ГКЭП, ЛФХМА) в 19__ г.

Оценка потери пестицидов на стадиях анализа

Опера- тор	Время прове- дения анали- за	Пести- цид	Внесено мкг (q)	Неконцентрированный и неочищенный экстракт			Концентрированный очищенный экстракт (конечный результат)			
				Обнаружено		$K_1 = \frac{q}{X_1}$	Обнаружено		$K_2 = \frac{X_1}{X_2}$	Поправочный множитель (К-пересчета) $K = \frac{q}{X_2} \cdot 0,8$
				X_1	$\% = \frac{X_1 \cdot 100}{q}$		X_2	$\% = \frac{X_2 \cdot 100}{q}$		
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

Примечания. 1. 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.

Результаты внутреннего контроля, полученные в АХС (ЗАЛ, ПИСХ)
или ЦК ЗПС (ЛКЗПС, ГКЗП, ЛФХМА) в 19__ г.
Оценивание погрешности анализа

Примечание. x_i - результаты параллельных определений

e - число параллельных определений ($e \geq 3$)

$\bar{x}$ - среднее арифметическое из них: $\sum x_i / e$

$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{e-1}}$ - среднее квадратичное отклонение:

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

Таблица 3

Результаты анализа КО-почвы, выполненного

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

1. 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 полу- чения КО	Дата ана- лиза КО	Идентифи- цированный пестицид	Резуль- таты па- раллель- ных опре- делений млн ⁻¹ (мг/кг)	Число парал- лельных опреде- лений <i>e</i>	Среднее арифме- тическое млн ⁻¹ (мг/кг) $\bar{x}$	<i>s</i>
-------------------------------	------------------------------	----------------------------	-------------------------------------	---	--	---	----------

Руководитель учреждения
(ПИСХ, ЗАЛ, ЦК ЗПС)

(дата)

Руководитель токсикологического
подразделения или ЛКЗП, ЛФХМА, ГКЗП

Величины допустимых отклонений единичных
определений или интервалов количества
пестицидов в почве

ДДТ, ДДЭ, симазин, прометрин, ПХН + ПХК		Гамма, альфа-ГХЦГ, треофан, 2,4-Д	
Интервал коли- чества пестици- да в почве, $\bar{X}$ млн ⁻¹ (мг/кг)	Допустимое отклонение, %, Δ	Интервал коли- чества пестици- дов 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.: Гидрометеопиздат, 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

$$K = \frac{q \cdot A}{\bar{x}} \quad (2)$$

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 колоб 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 K — рассчитывают по формуле (2), значения K 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; трифлора 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 сателитного 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 ЗИС 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

Таблица 5

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

Ме- тод ана- лиза	Набор пести- цидов в КО- почвы	Наве- сна по- чвы в КО, г	Содержание пестицидов на уровне 0,1-2 ПДК					Содержание пестицидов на уровне 1-10 ПДК				
			Кол-во ацето- нового раств- ора, мл	Концент- рация пестици- да в ра- створе, мкг/мл	Количество пестицидов в КО		Шифр КО	Кол-во ацето- нового раств- ора, мл	Концент- рация пестици- да в ра- створе, мкг/мл	Количество пестицидов в КО		Шифр КО
					мкг	млн ⁻¹ (мг/кг)				мкг	млн ⁻¹ (мг/кг)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ГЖХ; ЭЗД	ХОП в том числе: ДДТ ДДЭ γ-ГХЦГ α-ГХЦГ	10	0,2 (смесь)	5-10	1-2	0,1-0,2	ХОП(1)	0,5 (смесь)	5-10	2,5-5	0,25-0,5	ХОП(II)
				2,5-5	0,5-1	0,05-0,1			2,5-5	1,25-2,5	0,12-0,25	
				1-2,5	0,2-0,50	0,02-0,05			1-2,5	0,5-1,25	0,05-0,12	
				1-2,5	0,2-0,50	0,2-0,05			1-2,5	0,5-1,25	0,05-0,12	
ГЖХ; ЭЗД	ХОП в том числе: ДДТ ДДЭ γ-ГХЦГ α-ГХЦГ	10	0,2 (смесь)					0,2 (смесь)				
				5-10	1-2	0,1-0,2			50-100	10-20	1-2	
				2,5-5	0,5-1	0,05-0,1			25-50	5-10	9,5-1	
				1-2,5	0,2-0,5	0,02-0,05			10-25	2-5	0,2-0,5	
				1-2,5	0,2-0,5	0,02-0,05			10-25	2-5	0,2-0,5	

Продолжение табл. 5

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	ПХП или ПХК		0,2	50-100	10-20	1-2	ХОП(I)	0,2	125-250	25-50	2,5-5	ХОП(II)
ЭЗД, ХОП ГЖХ		10	0,2 (смесь)	1-10	0,2-0,2	0,02-0,2		0,2 (смесь)	10-100	2-20	0,2-2	
	треф- лан		0,2	10-20	2-4	0,2-0,4	ХТФ(I)	0,2	50-100	10-20	1-2	ХТФ(II)
ГЖХ ХОП		10	0,2 (смесь)	1-10	0,2-2	0,02-0,2		0,2 (смесь)	10-100	2-20	0,2-2	
ЭЗД ПХП или ПХК			0,2	50-100	10-20	1-2		0,2	125-250	25-50	2,5-5	
	треф- лан		0,2	10-20	2-4	0,2-0,4	ХПТФ(I)	0,2 (смесь)	50-100	10-20	1-2	ХПТФ(II)
ГЖХ Три- азины:		20	0,4 (смесь)					0,4 (смесь)				
	симазин			5-10	2-4	0,1-0,2			50-100	20-40	1-2	
ТИД атразин				5-10	2-4	0,1-0,2			50-100	20-40	1-2	
	промет- рин			7,5-15	3-6	0,15-0,4			75-150	30-60	1,5-4	
ГЖХ ХОП		30	0,2 (смесь)	1-10	0,2-2	0,02-0,2		0,2 (смесь)	10-100	2-20	0,2-2	
ЭЗД Трефлан			0,2	10-20	2-4	0,2-0,4		0,2	50-100	10-20	1-2	

Продолжение табл. 5

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ТИД Триазины:		0,2 (смесь)						0,2 (смесь)				
	симазин			10-20	2-4	0,1-0,2			100-200	20-40	1-2	
	атразин			10-20	2-4	0,1-0,2			100-200	20-40	1-2	
	прометрин			7,5-15	3-6	0,15-0,4	ХТФТ(I)		150-300	30-60	1,5-4	ХТФМ(II)
ГЖХ ЭЗЦ	2,4-Д	20	0,4	5-10	2-4	0,1-0,2	КД(I)	0,4	50-100	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 _____ филиала

ЦИНАО или ВНИПТИХИМа, ИЭМ в 19 _____ г.

Шифр КО	Исходный материал (характеристика почвы, навеска в г)	Пести- цид	Внесено, мкг, q	Обнару- жено, мкг, χ_i	К-перерасчета, используемый в сетевом подразделе- нии $K = \frac{q \cdot 0,8}{\bar{x}}$	Метрологическая характеристика					Оценка в бал- лах (см. табл. 9)
						Среднее обнаруже- ние (без учета К)					
						млн ⁻¹ (мг/кг) $\bar{x}$	%	e	s	ϵ	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Примечание. Характеристика почвы – тип, pH, гумус

 χ_i – результаты параллельных определений; $\bar{x}$ – среднее арифметическое из параллельных определений; e – 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

- I. Хозяйство _____
район _____
области _____
2. Дата взятия образца _____
3. Наименование материала образца (тип почвы)^ж _____

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 _____

^ж Для почвы необходимо указать тип, подтип почвы, pH,
мехсостав, гумус %.

Таблица 7

Форма журнала регистрации контрольных образцов почв

№ КО	Наименование материала образца	Место отбора (обработки пестицидов в предыдущие годы)	Дата поступ- ления в ЦМПО или филиал	Масса исход- ного мате- риала, кг	Масса об- разца: ввсн- даемого в ЗАЛ, ПИСХ	Общее число образцов	Дата отправ- ки в ЗАЛ ПИСХ
------	--------------------------------------	---	--	---	---	-------------------------	-------------------------------------

обязательно указать обработку стойкими хлорорганическими и сим-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 $K = \frac{q \cdot 0,8}{\bar{x}}$	Относительная погрешность, % $Q = \frac{S \cdot t_{\alpha, t} \cdot 100}{\sqrt{n} \cdot \bar{x}}$	Оценка в баллах, М
1	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.):

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

Таблица 9

Результаты оценки качества выполнения
анализов контрольных образцов почв,
содержащих пестициды

ПИСХ, АЛ (ЛОУМА или группа
контроля УГКС)

№ п/п	Шифр КО-почвы	Содержание пестицидов в КО-почве 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)

Губернатор-управляющий отделом филиала ЦИНАО, ВНИИТИИМ (начальник ЛКП, ЛОУМА в ЛК ЭПБ).

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

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, фосфамид)	1

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

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	"	"

Таблица 14

Оценка правильности организации и проведения
внутреннего контроля

Контролируемые операции	Оценка в баллах	
	Выполнено	Не выполнено
1. 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

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Справочное

Таблица I

Коэффициент, учитывающий ограниченность выборки
для доверительной вероятности 0,95

f	$N(f)$
5	1,488
6	1,449
7	1,418
8	1,393
9	1,372
10	1,353
11	1,336
12	1,325
13	1,312
14	1,300
15	1,290
16	1,282
17	1,274
18	1,266
19	1,259
20	1,253

Таблица 2

5 % - ные значения распределения
Стьюдента

f	t_f
4	2,132
5	2,015
6	1,943
7	1,895
8	1,860
9	1,853
10	1,812
11	1,796
12	1,786
13	1,771
14	1,761
15	1,753
16	1,746
17	1,740
18	1,734
19	1,729
20	1,725

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

