

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.18.938–
2024**

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КОРОТКОЦЕПНЫХ ХЛОРИРОВАННЫХ
ПАРАФИНОВ В ПРОБАХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД И МАССОВАЯ
ДОЛЯ КОРОТКОЦЕПНЫХ ХЛОРИРОВАННЫХ ПАРАФИНОВ
В ПРОБАХ ПОЧВ И БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА**

Методика измерений методом хромато-масс-спектрометрии

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ В.Г. Булгаков, канд. физ.-мат. наук (руководитель разработки); Д.П. Самсонов, канд. хим. наук (ответственный исполнитель); Г.М. Хомушку, канд. хим. наук; Е.М. Пасынкова; А.И. Кочетков; А.Г. Пантюхина; Н.И. Колесникова; А.С. Гусаров

3 СОГЛАСОВАН с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 19.12.2024 № 404

5 АТТЕСТОВАНА Федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт».

Свидетельство об аттестации методики измерений №938 RA.RU.311345-2024 от 23.12.2024

Регистрационный номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2025.50255

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации Росгидромета ФГБУ «НПО «Тайфун» 19.12.2024

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА РД 52.18.938–2024

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2034 год.

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины и определения	4
4 Требования к показателям точности измерений	6
5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам	6
5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства	7
5.2 Реактивы и материалы	10
6 Метод измерений	10
7 Требования безопасности, охраны окружающей среды	11
8 Требования к квалификации операторов	12
9 Требования к условиям измерений	12
10 Подготовка к выполнению измерений	13
10.1 Отбор и хранение проб	13
10.2 Подготовка посуды, растворителей и сорбентов	13
10.3 Приготовление растворов и реактивов	14
10.4 Подготовка хромато-масс-спектрометра к работе	16
10.5 Экстракция КЦХП из проб	18
10.6 Очистка экстрактов	20
11 Порядок выполнения измерений	22
12 Обработка результатов измерений	24
13 Оформление результатов измерений	25
14 Контроль качества процедуры анализа поверхностных вод, почв и биологического материала	26
14.1 Алгоритм оперативного контроля повторяемости	26
14.2 Алгоритм оперативного контроля погрешности выполнения измерений с использованием метода варьирования навески	27

14.3 Алгоритм оперативного контроля погрешности выполнения измерений с использованием метода добавок	28
Приложение А (справочное) Хроматограмма градуировочного раствора КЦХП	29
Библиография	30

Введение

Короткоцепные хлорированные парафины представляют собой группу синтетических соединений с длиной углеродной цепи $C_{10} - C_{13}$ согласно рисунку 1 и содержанием хлора от 50 до 67 % и состоят приблизительно из 6000–8000 конгенов. Короткоцепные хлорированные парафины применяются главным образом в составе жидкостей, используемых в металлообработке, в качестве герметиков, огнезащитных добавок для резиновых и текстильных изделий, при обработке кожи, а также в красках и изолирующих покрытиях. Короткоцепные хлорированные парафины устойчивы на воздухе и не поддаются гидролизу. Они характеризуются высокой токсичностью для водных организмов и организмов суши.

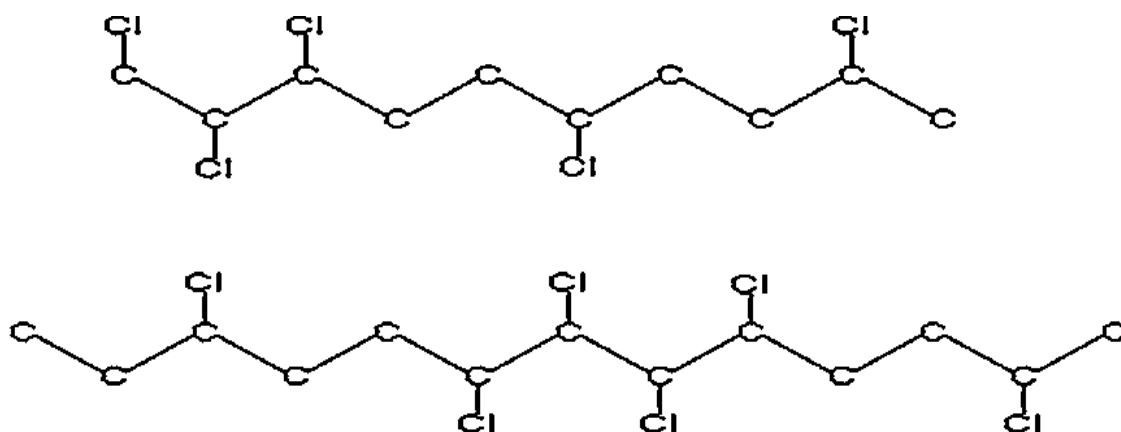


Рисунок 1 – Строение двух соединений короткоцепных хлорированных парафинов ($C_{10}H_{17}Cl_5$ и $C_{13}H_{22}Cl_6$)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КОРОТКОЦЕПНЫХ ХЛОРИРОВАННЫХ ПАРАФИНОВ В ПРОБАХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД И МАССОВАЯ ДОЛЯ КОРОТКОЦЕПНЫХ ХЛОРИРОВАННЫХ ПАРАФИНОВ В ПРОБАХ ПОЧВ И БИОЛОГИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Методика измерений методом хромато-масс-спектрометрии

Дата введения – 2024–12–26

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой концентрации короткоцепных хлорированных парафинов (КЦХП) в пробах поверхностных вод, массовой доли КЦХП в пробах почвы и биологического материала хромато-масс-спектрометрическим методом в диапазоне измерений в пробах поверхностных вод от 0,1 до 3,0 мкг/дм³, в пробах почв от 0,04 до 1,20 мг/кг и в пробах биологического материала от 0,02 до 0,60 мг/кг.

Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, выполняющих измерения в области мониторинга загрязнения окружающей среды.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

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

ГОСТ 12.1.019–2017 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.2.003–91 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности

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

ГОСТ 12.4.021–75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

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

ГОСТ 17.4.3.01–2017 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 17.4.4.02–2017 Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа

ГОСТ 201–76 Тринатрийфосфат. Технические условия

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

ГОСТ 4166–76 Реактивы. Натрий серноокислый. Технические условия

ГОСТ 4220–75 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия

ГОСТ 9147–80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 12433–83 Изооктаны эталонные. Технические условия

ГОСТ 14262–78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

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

ГОСТ 28115–89 Аппараты и установки сушильные. Классификация

ГОСТ 28498–90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

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

ГОСТ 31339–2006 Рыба, нерыбные объекты и продукция из них. Правила приёмки и методы отбора проб

ГОСТ 34037–2016 Упаковка стеклянная для химических реактивов и особо чистых химических веществ. Общие технические условия

ГОСТ Р 51447–99 Мясо и мясные продукты. Методы отбора проб

ГОСТ Р 51568–99 Сита лабораторные из металлической проволочной сетки. Технические условия

ГОСТ Р 52361–2018 Контроль объекта аналитические требования и определения

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 58144–2018 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ Р 70282–2022 Охрана окружающей среды. Поверхностные и подземные воды. Общие требования к отбору проб льда и атмосферных осадков

ГОСТ Р 59024–2020 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ ISO 6497–2014 Корма. Отбор проб

РМГ 76–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных нормативных документов:

- стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного издания информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год;

- межгосударственных рекомендаций – по информационному указателю «Руководящие документы, рекомендации и правила», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года.

Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться заменённым (изменённым) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем руководящем документе применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 почва: Поверхностный слой суши, возникший в результате изменения горных пород под воздействием живых и мёртвых организмов (растительных, животных и микроорганизмов), солнечного тепла и атмосферных осадков.

3.2 биологический материал: Любая ткань или жидкость живого организма (мышцы, волосы, кожа, кости, биологические жидкости, ткани растения и т.д.).

3.3 поверхностные воды: Воды, которые текут или собираются на поверхности земли.

3.4 исходный раствор: Коммерчески доступный раствор смеси КЦХП с определенной длиной углеродной цепи и с различным определённым содержанием хлора, который используется для приготовления градуировочного раствора.

3.5 рабочий градуировочный раствор: Раствор с известной массовой концентрацией КЦХП, который готовится разбавлением исходного раствора и используется для установления градуировочной характеристики.

3.6 проба: Часть почвы, биологического материала или воды, отобранная для анализа и отражающая их химический состав.

3.7 холостая проба: Проба, проходящая все стадии анализа, что и реальная проба, но не содержащая определяемый компонент.

3.8 результат измерений: Значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений.

3.9

единичное определение: Однократное проведение всей последовательности операций, предусмотренных методикой анализа вещества или материала объекта аналитического контроля.

[ГОСТ Р 52361–2018, статья 24]

параллельные определения: Серия единичных определений, выполненных в условиях повторяемости.

[ГОСТ Р 52361–2018, статья 25]

4 Требования к показателям точности измерений

При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с принятой вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведённых в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений массовой концентрации КЦХП в пробах поверхностных вод и массовой доли КЦХП в пробах почв, биологического материала. Показатели повторяемости, воспроизводимости и точности

Наименование объекта исследования, единицы измерения	Диапазон измерений	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , %	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, %
Поверхностные воды, мкг/дм ³	От 0,1 до 3,0 включ.	22	22	44
Почва, мг/кг	От 0,04 до 1,20 включ.	23	23	45
Биологический материал, мг/кг	От 0,02 до 0,60 включ.	24	24	50

5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

5.1.1 Хромато-масс-спектрометр, состоящий из:

- масс-селективного детектора (масс-спектрометра) модели Agilent 5977A MSD (ГПСИ РФ № 65319-16) с режимом химической ионизации с детектированием отрицательных ионов и селективного мониторинга ионов, позволяющий проводить измерения в диапазоне массовых чисел $m/z=50-800$ Да, ГПСИ РФ № 65319-16;

- газового хроматографа модели 7890 В, ГПСИ РФ № 55612-13, снабжённого кварцевой капиллярной хроматографической колонкой DB5–MS, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,25 мм, с толщиной слоя фазы 0,25 мкм;

- автоматического инжектора 7693А с микрошприцем для газовой хроматографии Agilent Gold Standard Syringe вместимостью 0,010 см³, ценой деления 0,002 см³, пределом основной относительной погрешности не более $\pm 5 \%$ и относительным средним квадратичным отклонением случайной составляющей погрешности не более 1 %;

- системы обработки данных на базе персонального компьютера.

5.1.2 Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания не менее 200 г, дискретностью отсчёта 0,0001 г и пределом допускаемой погрешности не более $\pm 0,05$ г, 2-го класса точности по ГОСТ Р 53228.

5.1.3 Термометр лабораторный, цена деления 1 °С, пределы измерения от 0 до 100 °С, 2-го класса точности по ГОСТ 28498.

5.1.4 Пробирки мерные исполнения 2, по ГОСТ 1770, вместимостью 5 см³ – 10 шт.

РД 52.18.938–2024

5.1.5 Пипетки градуированные, 2-го класса точности по ГОСТ 29227 вместимостью 1 см³ – 5 шт., 2 см³ – 5 шт., 5 см³ – 5 шт., 10 см³ – 5 шт.

5.1.6 Колбы мерные исполнения 2, 2-го класса точности по ГОСТ 1770 вместимостью: 25 см³ – 10 шт., 50 см³ – 5 шт., 100 см³ – 5 шт., 250 см³ – 1 шт., 500 см³ – 1 шт.

5.1.7 Микроизмельчитель тканей РТ-10/35, мощность 300–500 Вт фирмы Brinkmann Instr.

5.1.8 Прибор Сокслета – 04 КШ 45/40, экстрактор 250 см³, колба 500 см³.

5.1.9 Воронки лабораторные ВД-3-2000-ХС по ГОСТ 25336.

5.1.10 Стаканы для взвешивания СВ-19/9 по ГОСТ 25336.

5.1.11 Колонки стеклянные хроматографические длиной 170 мм и внутренним диаметром 15 мм, длиной 400 мм и внутренним диаметром 30 мм – 30 шт.

5.1.12 Холодильник с прямой трубкой ХПТ-1-400-14/23 по ГОСТ 25336.

5.1.13 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые по ГОСТ 9147.

5.1.14 Сита лабораторные из металлической проволочной сетки по ГОСТ Р 51568.

5.1.15 Электродуховка муфельная лабораторная типа СНОЛ-2,5.4.1, 4/11-И1 с температурой нагрева от 50 до 1100 °С по [1].

5.1.16 Сушильный электрический шкаф с температурой нагрева от 30 °С до 300 °С по ГОСТ 28115.

5.1.17 Стеклянные банки, снабжённые крышкой с тефлоновой прокладкой для отбора и хранения проб по ГОСТ 34037 вместимостью 250 см³.

5.1.18 Стеклянные бутылки из тёмного стекла с притёртой пробкой или пробкой, снабжённой тефлоновой прокладкой, по ГОСТ 34037, вместимостью 2 дм³.

5.1.19 Бытовая морозильная камера, обеспечивающая температуру от минус 12 до минус 24 °С.

5.1.20 Колбы круглодонные К-1-1000-29/32 ТС, К-1-500-29/32 ТС по ГОСТ 25366.

5.1.21 Стеклянные флаконы (виалы) для градуировочных и анализируемых растворов вместимостью 1,8–2,0 см³ с завинчивающимися крышками и тефлоновыми прокладками фирмы Supelco, номер по каталогу – 2-6951.

5.1.22 Эксикатор 2-250 по ГОСТ 25366.

5.1.23 Ротационный испаритель типа ИП-1 МЗ [2].

5.1.24 Силикагель Kieselgel 60, 70-230 mesh производства фирмы Merck.

5.1.25 Сорбент Bio-Beads S-X3 200-400 mesh производства фирмы Bio-Rad Laboratories.

5.1.26 Цилиндры мерные 2-го класса точности по ГОСТ 1770 вместимостью 150 см³ – 5 шт., 250 см³ – 5 шт.

5.1.27 Микрошприцы вместимостью 10, 25, 50, 100 мм³, с ценой деления 0,1 мм³ фирмы Hamiltone ГПСИ РФ 63779-16.

5.1.28 Стандартный образец КЦХП C₁₀-C₁₃ с содержанием хлора 51,5 % фирмы Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Germany (cat.no. LA11457510CY to LA11457548CY) в циклогексане с концентрацией 100 мкг/см³.

5.1.29 Стандартный образец КЦХП C₁₀-C₁₃ с содержанием хлора 55,5 % фирмы Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Germany (cat.no. LA11457510CY to LA11457548CY) в циклогексане с концентрацией 100 мкг/см³.

5.1.30 Стандартный образец КЦХП C₁₀-C₁₃ с содержанием хлора 63 % фирмы Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Germany (cat.no. LA11457510CY to LA11457548CY) в циклогексане с концентрацией 100 мкг/см³.

5.1.31 Внутренний стандарт оксихлордан (¹³C₁₀, 99 %), производства фирмы Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (номер по каталогу – CLM-4729-S) в нонане с концентрацией 100 мкг/см³.

5.1.32 Силанизированная стеклянная вата фирмы Supelco.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других типов средств измерений и вспомогательных устройств, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведённых в 5.1 и обеспечивающих погрешность измерения, указанную в разделе 4.

5.2 Реактивы и материалы

5.2.1 Гелий газообразный, марка А, Б [3].

5.2.2 Смесь аргон-метан, 10 % об. метана [4].

5.2.3 н-Гексан [5], х.ч.

5.2.4 Ацетон [6], ос.ч.

5.2.5 Дихлорметан [7], х.ч.

5.2.6 Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166, х.ч.

5.2.7 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

5.2.8 Кислота серная по ГОСТ 14262, ос.ч.

5.2.9 Изеооктан эталонный по ГОСТ 12433.

5.2.10 Калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220, ч.д.а.

5.2.11 Метанол по ГОСТ 6995.

5.2.12 Тринатрийфосфат по ГОСТ 201.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 5.2.

6 Метод измерений

Измерения массовой концентрации КЦХП в пробах выполняют методом хромато-масс-спектрометрии с использованием химической ионизации пробы с детектированием отрицательных ионов в режиме селективного сканирования масс по четырём массовым ионным

фрагментам КЦХП и по двум массовым ионным фрагментам внутреннего стандарта для контроля извлечения.

Извлечение КЦХП из почвы, поверхностных вод и биологического материала проводят методом экстракции образцов органическими растворителями с последующей очисткой экстракта с применением колоночной хроматографии на различных сорбентах.

Интегрирование пиков для различных значений ионных фрагментов осуществляется в различных диапазонах хроматографического времени удерживания, которые устанавливаются по времени удерживания КЦХП из градуировочных растворов.

Идентификацию КЦХП проводят по полному диапазону хроматографического времени удерживания, отношению площадей пиков ионных фрагментов на ионных масс-фрагментограммах.

Количественное значение КЦХП в пробе рассчитывается по методу множественной линейной регрессии проанализированных растворов различных смесей КЦХП, с использованием внутреннего стандарта.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 Используемые в работе химические соединения относятся к веществам 1-го и 2-го класса опасности, и при работе с ними необходимо соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

7.2 При выполнении измерений массовой концентрации КЦХП в пробах соблюдают требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.2.003, ГОСТ 12.1.019 и ГОСТ 12.1.007.

7.3 Помещение, в котором проводятся измерения, должно соответствовать требованиям пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения согласно

ГОСТ 12.4.009 и должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией согласно ГОСТ 12.4.021.

7.4 Техника безопасности при работе в испытательной лаборатории должна соответствовать инструкциям, утверждёнными в установленном порядке, а также изложенным в инструкции по эксплуатации средств измерений и вспомогательных устройств, применяемых при проведении измерений.

8 Требования к квалификации операторов

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

8.2 К выполнению работ по пробоподготовке допускают лиц, имеющих квалификацию техника-химика или лаборанта-химика, прошедших соответствующую подготовку, имеющих навыки работы в химической лаборатории и освоивших методику.

9 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С..... от 15 до 28;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) от 84,0 до 106,7
(от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более.....80.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Отбор и хранение проб

10.1.1 Пробы почвы должны быть отобраны в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.4.02 и ГОСТ 17.4.3.01. Отбор проб производится в состоянии естественной влажности в стеклянные флаконы, снабжённые крышкой с тефлоновой прокладкой. Перевозят пробы в сумках-холодильниках при температуре от 2 до 8 °С. Пробы хранят в морозильной камере при температуре от минус 16 до минус 20 °С в течение года.

10.1.2 Отбор и хранение проб биологического материала проводят в соответствии с ГОСТ ISO 6497, ГОСТ 31339 и ГОСТ 34037. Отобранные пробы хранят в замороженном виде при температуре от минус 16 до минус 20 °С в течение года. Пробы растительности высушивают на воздухе, отбирают усреднённую пробу, измельчают. Воздушно-сухие пробы упаковывают в стеклянные флаконы, снабжённые крышкой с тефлоновой прокладкой и хранят в течение года.

10.1.3 Пробы воды отбирают по ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 17.1.5.05. Пробы отбирают в стеклянные бутылки из тёмного стекла по 5.1.18. Объём пробы составляет от 2 до 5 литров. Экстракция проб должна быть выполнена в течение 7 дней. Консервация проб не требуется.

10.2 Подготовка посуды, растворителей и сорбентов

10.2.1 Стеклянная посуда по 5.1.18, 5.1.19, 5.1.22 должна промываться водопроводной водой и замачиваться в 10 %-ном растворе тринатрийфосфата на 6–7 часов, затем промываться водопроводной водой, горячим раствором двуххромовокислого калия, ополаскиваться водопроводной водой, а затем трижды дистиллированной водой и сушится при температуре 300 °С в сушильном шкафу.

Мерная посуда должна сушиться суховоздушным способом.

10.2.2 Очистку растворителей н-гексана и дихлорметана осуществляют путём прямой перегонки при атмосферном давлении с использованием стеклянной химической посуды в соответствии с правилами перегонки органических веществ.

10.2.3 Силикагель активируют в муфельной электропечи по 5.1.15 при температуре 350 °С в течение 16 часов. Активированный силикагель хранят в герметически закрытой таре в эксикаторе не более двух недель.

10.2.4 Для приготовления партии силикагеля, модифицированного серной кислотой, смешивают 56 г активированного силикагеля и 24 см³ концентрированной серной кислоты (плотностью 1,83 г/см³). Кислоту необходимо приливать небольшими порциями в колбу с активированным силикагелем, встряхивая содержимое колбы. Готовый модифицированный сорбент должен представлять собой однородную массу без комков. Хранят приготовленный сорбент в колбе, закрытой притёртой стеклянной пробкой, в эксикаторе и используют в течение 1 мес.

10.2.5 Сульфат натрия прокаливают в муфельной электропечи по 5.1.15 при температуре 400 °С в течение четырёх часов, охлаждают в эксикаторе, хранят в колбе со шлифом не более одного месяца.

10.3 Приготовление растворов и реактивов

10.3.1 Смесь гексан-дихлорметан в соотношении 1:2 (по объёму) готовят непосредственно перед использованием. В колбу с притёртой пробкой наливают один объём гексана и добавляют два объёма хлористого метилена, закрывают стеклянной пробкой и тщательно перемешивают. Объёмготавливаемой смеси зависит от количества подготавливаемых к анализу проб.

10.3.2 Смесь метанол-дихлорметан 1:4 (по объёму) готовят смешением 100 см³ метанола и 400 см³ дихлорметана в ёмкости из тёмного стекла, снабжённой притёртой пробкой. Готовят непосредственно перед использованием.

10.3.3 Промежуточный градуировочный раствор КЦХП (51,5 % хлора) с массовой концентрацией 10 мкг/см³ готовят из стандартного образца КЦХП (51,5 % хлора) с массовой концентрацией 100 мкг/см³. Для этого в пробирку вместимостью 10 см³ вносят 1 см³ КЦХП (51,5 % хлора), доводят до метки изooктаном.

10.3.4 Промежуточный градуировочный раствор КЦХП (55,5 % хлора) с массовой концентрацией 10 мкг/см³ готовят из стандартного образца КЦХП (55,5 % хлора) с массовой концентрацией 100 мкг/см³. Для этого в пробирку вместимостью 10 см³ вносят 1 см³ КЦХП (55,5 % хлора), доводят до метки изooктаном.

10.3.5 Промежуточный градуировочный раствор КЦХП (63,0 % хлора) с массовой концентрацией 10 мкг/см³ готовят из стандартного образца КЦХП (63,0 % хлора) с массовой концентрацией 100 мкг/см³. Для этого в пробирку вместимостью 10 см³ вносят 1 см³ КЦХП (63,0 % хлора), доводят до метки изooктаном.

Промежуточные градуировочные растворы КЦХП хранят в морозильной камере при температуре от минус 12 до минус 24 °С в герметично закрытых ёмкостях не более 6 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

10.3.6 Промежуточный раствор внутреннего стандарта оксихлордана (¹³C₁₀, 99 %) с массовой концентрацией 200 нг/см³ готовят из стандартного образца оксихлордана (¹³C₁₀, 99 %) с массовой концентрацией 100 мкг/см³. Для этого в пробирку вместимостью 10 см³, содержащую небольшое количество изooктана, микрошприцем вносят 20 мм³ оксихлордана (¹³C₁₀, 99 %), доводят до метки изooктаном.

Промежуточный раствор внутреннего стандарта хранят в морозильной камере при температуре от минус 12 до минус 24 °С в герметично закрытых ёмкостях не более 6 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

10.3.7 Рабочие градуировочные растворы КЦХП с содержанием хлора 51,5 %, 55,5 % и 63 % готовят разбавлением промежуточных градуировочных растворов в соответствии с таблицей 2.

В пробирки вместимостью 5 см³ вносят указанные в таблице 2 объёмы промежуточного градуировочного раствора, промежуточного раствора внутреннего стандарта и изооктана. Приготовленные градуировочные растворы хранят в морозильной камере при температуре от минус 12 до минус 24 °С в герметично закрытых ёмкостях не более 3 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Т а б л и ц а 2 – Приготовление градуировочных растворов КЦХП

Номер раствора	Массовая концентрация рабочего градуировочного раствора, мкг/ см ³	Объём изооктана, см ³	Объём промежуточного градуировочного раствора с массовой концентрацией 10 мкг/см ³ , см ³	Объём промежуточного раствора внутреннего стандарта с массовой концентрацией 200 нг/см ³ , см ³
С1	0,2	0,88	0,02	0,1
С2	0,5	0,85	0,05	0,1
С3	1,0	0,80	0,10	0,1
С4	3,0	0,60	0,30	0,1
С5	6,0	0,30	0,60	0,1

10.4 Подготовка хромато-масс-спектрометра к работе

10.4.1 Включают хромато-масс-спектрометр и настраивают в соответствии с руководством по эксплуатации. Рекомендуется

непрерывная работа прибора в ходе градуировки и последующих аналитических определений.

10.4.2 Проверяют настройку хромато-масс-спектрометра по относительной интенсивности основных ионов в масс-спектре калибровочного соединения. Интенсивности пиков должны находиться в диапазоне значений, указанном в описании к прибору.

10.4.3 Проводят проверку чувствительности хромато-масс-спектрометра по градуировочному раствору с наименьшей массовой концентрацией в условиях, указанных в 10.4.4. Отношение сигнал:шум для определяемого соединения должно быть не менее 10:1.

10.4.4 Условия измерений для кварцевой капиллярной хроматографической колонки с неподвижной фазой DB5-MS приведены в таблице 3. Длина колонки – 15 м, внутренний диаметр – 0,25 мм; толщина пленки фазы – 0,25 мкм. Для других приборов и колонок условия проведения измерений могут быть другими.

Т а б л и ц а 3 – Условия измерений

Параметры режима работы	Значение и характеристики
Скорость газа-носителя (гелий), см ³ /мин	1
Объём вводимой парогазовой пробы, см ³	1
Испаритель, режим работы	Puls Splitless, 30psi, 1 мин
Температура испарителя, °C	280
Начальная температура термостата колонки, °C	80
Выдержка при начальной температуре, мин	2
Скорость нагрева первой ступени, °C/мин	45
Конечная температура, °C	310
Выдержка при конечной температуре, мин	2
Температура интерфейса, °C	290
Температура ионного источника, °C	150
Температура квадруполя, °C	150
Энергия ионизации, eV	70
Газ-реагент аргон-метан, Torr	2,75

10.4.5 Идентификацию и количественное определение КЦХП проводят по четырём наиболее интенсивным ионным фрагментам исследуемых смесей. Хроматограмма градуировочного раствора КЦХП приведена в приложении А. Массовые значения детектируемых ионов и время удерживания КЦХП для условий по 10.4.4 приведены в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Режим детектирования

Массовые значения детектируемых ионов, m/z, Да	Диапазон времени удерживания, мин	Диапазон времени удерживания максимального отклика*, мин
375	5,8-7,1	5,9-7,0
411	6,1-7,4	6,2-7,3
423	6,2-7,2	6,3-7,1
449		
* Этот интервал представляет собой основную часть КЦХП для детектируемой массы ионного фрагмента и представлен неразрешёнными пиками анализируемой смеси.		

Время удерживания и массовые значения детектируемых ионов, используемых для идентификации и количественного определения внутреннего стандарта, приведены в таблице 5.

Т а б л и ц а 5 – Время удерживания и массовые значения детектируемых ионов

Внутренний стандарт	Массовое значение детектируемого иона для количественного определения M ₁ , m/z, Да	Массовое значение детектируемого иона для качественного определения M ₂ , m/z, Да	Время удерживания, мин
¹³ C ₁₂ Оксихлордан	434	432	5,4

10.5 Экстракция КЦХП из проб

10.5.1 Экстракцию КЦХП из проб воды производят следующим образом: аликвоту пробы объёмом 2 дм³ помещают в делительную воронку, добавляют 0,1 см³ раствора внутреннего стандарта и экстрагируют 100 см³ гексана, встряхивая воронку. Продолжительность

экстракции 15 минут. После разделения слоёв, гексановый слой отбирают в коническую колбу, повторно экстрагируют воду 100 см³ гексана. Экстракты объединяют и фильтруют в круглодонную колбу вместимостью 250 см³ через коническую воронку, заполненную приблизительно 50 г безводного сульфата натрия (Na₂SO₄). Далее экстракт концентрируют на ротационном испарителе до объёма приблизительно 1 см³.

10.5.2 Экстракцию КЦХП из проб почвы производят следующим образом: пробу почвы высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, тщательно перемешивают, удаляют камни и корни растений. Измельчают пробу в фарфоровой ступке. Взвешивают 5 г образца в стакане для взвешивания, вносят 0,1 см³ внутреннего стандарта, помещают в прибор Сокслета и экстрагируют смесью гексан-ацетон в соотношении 1:1 в течение 8 часов. Далее экстракт концентрируют на ротационном испарителе до объёма приблизительно 1 см³.

10.5.3 Экстракцию КЦХП из проб биологического материала производят следующим образом: пробу вынимают из морозильной камеры и размораживают при комнатной температуре на воздухе. Пробу гомогенизируют с использованием микроизмельчителя, взвешивают 10 г и помещают в выпарительную чашку. Добавляют от 80 до 120 г безводного Na₂SO₄ и растирают пробу до получения однородной массы и оставляют на два часа при комнатной температуре. Затем в пробу вносят 0,1 см³ внутреннего стандарта, помещают в прибор Сокслета и экстрагируют смесью гексан-ацетон в соотношении 1:1 в течение восьми часов. Далее экстракт концентрируют на ротационном испарителе до объёма приблизительно 1 см³.

10.6 Очистка экстрактов

10.6.1 Для очистки экстрактов от липидов методом гель-фильтрации сконцентрированный гексановый экстракт переносят в пробирку объёмом 5 см³, объём доводят до 2 см³ и добавляют 2 см³ дихлорметана.

10.6.1.1 Подготовка колонки для очистки экстрактов от липидов производится следующим образом:

- в стакане взвешивают 60 г сорбента Bio-Beads (далее – сорбент), помещают его в круглодонную колбу вместимостью 500 см³ и заливают смесью растворителей гексана и дихлорметана в соотношении 1:1 в количестве, необходимом, чтобы полностью покрыть сорбент для набухания и, закрыв стеклянной пробкой, оставляют на одни сутки;

- через 1 сутки сорбент помещают в колонку длиной 400 мм и внутренним диаметром 30 мм, снабжённую пористым дном и тефлоновым краном;

- для стабилизации сорбента после внесения в колонку через неё пропускают 1 дм³ смеси гексан-дихлорметан в соотношении 1:1 со скоростью 5 см³/мин.

10.6.1.2 Очистку экстрактов от липидов производят следующим образом:

- перед началом работы с колонкой через неё необходимо пропустить 50 см³ смеси метанол-дихлорметан в соотношении 1:4, а затем 100 см³ смеси гексан-дихлорметан в соотношении 1:1. Полученные элюаты отбросить;

- под колонку поместить мерный цилиндр вместимостью 250 см³;

- в колбу вместимостью 500 см³ поместить 400 см³ смеси гексан-дихлорметан в соотношении 1:1;

- при открытом кране колонки внести пипеткой в колонку экстракт, полученный по 10.5.3, для проб биологического материала, не нарушая

поверхности сорбента. Промыть пробирку элюентом (далее – смыв) в объёме от 2 до 3 см³ из отмеренного количества и перенести этот смыв в колонку после прохождения через сорбент анализируемого экстракта. Процедуру повторить пять раз. После прохождения через сорбент последней порции смыва пропустить через колонку оставшийся элюент;

- когда уровень элюата в мерном цилиндре достигнет отметки 150 см³, цилиндр убрать из-под колонки и подставить другой цилиндр на 250 см³. Первая фракция элюата, собранная в мерный цилиндр и содержащая липиды, утилизируется;

- после того, как будет собрано 200 см³ элюата, кран колонки закрывают, элюат переносят в круглодонную колбу на 250 см³ и концентрируют на ротационном испарителе до объёма от 2 до 3 см³, добавляют 5 см³ гексана продолжают концентрировать до объёма приблизительно 1 см³.

10.6.2 Очистка экстрактов на модифицированном силикагеле производится следующим образом: в стеклянную колонку высотой 400 мм и внутренним диаметром 10 мм помещают подложку из стеклянной ваты, затем последовательно добавляют 1 см³ безводного сернокислого натрия, 6 см³ активированного силикагеля, 2 см³ силикагеля, импрегнированного серной кислотой и 1 см³ безводного сернокислого натрия. Через стеклянную колонку пропускают 20 см³ гексана, далее в колонку вносят сконцентрированный экстракт, полученный по 10.5.1 (для проб воды), по 10.5.2 (для проб почвы) и по 10.5.3 (для проб биологического материала). Экстракт вносится, когда в колонке остаётся от 1 до 2 мм по высоте слоя гексана, используемого при подготовке колонки. Смывают остатки из колбы тремя порциями гексана по 2 см³ и также переносят в колонку. После прохождения раствора колонку промывают 60 см³ гексана и собирают фракцию 1. Собранную фракцию утилизируют. Далее колонку промывают 60 см³ смеси гексан-дихлорметан в соотношении 1:2 и собирают в колбу на

100 см³. Собранную фракцию 2 концентрируют на ротационном испарителе до объема 5 см³, добавляют 3 см³ изооктана и 3 см³ гексана и вновь концентрируют на ротационном испарителе до 0,5 см³. Экстракт переносят в пробирку, объемом 5 см³, стенки колбы обмывают изооктаном не менее трёх раз, смывы также переносят в пробирку. Далее экстракт концентрируют в токе азота или очищенного воздуха до объема 1 см³ и количественно переносят в вialу. Герметизируют вialу тефлоновой прокладкой и крышкой и передают для инструментального анализа.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Измерение массовых концентраций КЦХП в экстрактах проводят в соответствии с руководством по эксплуатации хромато-масс-спектрометра Agilent 5977A MSD или аналогичном с использованием режима химической ионизации с детектированием отрицательных ионов в режиме селективного сканирования масс в условиях, описанных в 10.4.4 и 10.4.5.

11.2 Градуировочные растворы, приготовленные по 10.3.8, анализируют в условиях, описанных в 10.4.4.

Регистрируют ионные масс-хроматограммы для ионов, соответствующих определяемым КЦХП и внутреннему стандарту. Определяют времена удерживания КЦХП и внутреннего стандарта.

Коэффициенты множественной линейной регрессии рассчитывают по формуле (1), используя функцию ЛИНЕЙН в программе Excel, исходя из значения концентрации суммы КЦХП в градуировочном растворе $P_{\Sigma \text{КЦХП}}$, мкг/мл.

$$P_{\Sigma \text{КЦХП}} = b_1 \frac{A_1}{A_{IS}} + b_2 \frac{A_2}{A_{IS}} , \quad (1)$$

где b_1, b_2 – коэффициенты множественной линейной регрессии, мкг/мл;

A_1 , A_2 – площади хроматографических пиков на фрагментограмме для каждого из выбранных ионов КЦХП с массовыми значениями m/z 375 и m/z 423 в градуировочном растворе;

A_{IS} – площадь хроматографического пика внутреннего стандарта по иону с массовым значением m/z 434 в градуировочном растворе.

Полученные коэффициенты множественной линейной регрессии используются для количественной оценки не известных концентраций в пробах.

11.3 Для подтверждения достаточной чистоты реактивов, материалов, лабораторной посуды выполняют холостой опыт.

Холостую пробу необходимо анализировать в каждой серии проб (10–20 проб, выполненных с одной партией реактивов), чтобы убедиться в отсутствии загрязнений, источниками которых могут быть измерительная система, реактивы и материалы. В случае обнаружения загрязнений (проявляющихся в появлении сигналов при заданных значениях времён удерживания и массах ионов), превышающих уровень 1 % от среднего значения суммы КЦХП, обнаруживают источник этих помех, последовательно анализируя используемые реактивы. Эту операцию осуществляют также при использовании новой партии реактивов.

11.4 Анализируют приготовленные образцы воды, почвы или биологического материала.

Наличие анализируемых соединений в образцах обнаруживают по относительному времени удерживания и характеристическим ионам на масс-фрагментограмме.

Анализируемое соединение считается идентифицированным при выполнении следующих критериев:

- хроматографический сигнал должен быть расположен в диапазоне времени удерживания для выбранных ионов и не отличаться более чем на 0,5 % от времени удерживания КЦХП в стандарте;

- форма хроматографического сигнала должна напоминать форму в стандарте;

- расчётный результат на основе m/z 411 (простая линейная регрессия) или на основе m/z 411 и m/z 449 не должен отличаться более чем на ± 70 % от результата, рассчитанного на основе m/z 375 и m/z 423.

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

12 Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию суммы КЦХП в пробах поверхностной воды $C_{\Sigma \text{КЦХП}}$, мкг/дм³ и массовую долю КЦХП в пробах почв и биологического материала $C_{\Sigma \text{КЦХП}}$, мг/кг, рассчитывают по формуле (2), используя коэффициенты регрессии, определённые из градуировки по 11.2:

$$C_{\Sigma \text{КЦХП}} = \left[b_1 \frac{A_1}{A_{IS}} + b_2 \frac{A_2}{A_{IS}} \right] \frac{C_{IS,s}}{C_{IS,cal}}, \quad (2)$$

где $C_{IS,s}$ – концентрация внутреннего стандарта в пробах, мг/кг (для почвы и биологического материала), мкг/дм³ (для воды);

$C_{IS,cal}$ – концентрация внутреннего стандарта в калибровочном образце, мкг/мл.

Определяют эффективность извлечения внутреннего стандарта R , %, по формуле:

$$R = \frac{A_{IS,s}}{A_{IS,cal}} 100, \quad (3)$$

где $A_{IS,s}$ – площадь внутреннего стандарта в образце;

$A_{IS,cal}$ – средняя площадь внутреннего стандарта в градуировочных растворах.

Количество внутреннего стандарта в образце и в градуировочных стандартах должно быть одинаковым. Объем анализируемого образца и объем градуировочных стандартов должен быть 1 мл.

Минимальная эффективность извлечения должна быть не меньше 30 %.

13 Оформление результатов измерений

13.1 За результат измерений принимают результат единичного определения. Массовую концентрацию суммы КЦХП в пробах поверхностной воды, $C_{\Sigma\text{КЦХП}1}$ мкг/дм³, представляют в виде

$$C_{\Sigma\text{КЦХП}1} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3, (P=0,95). \quad (4)$$

Массовую долю суммы КЦХП в пробах почвы и биологического материала $C_{\Sigma\text{КЦХП}2}$, мг/кг, представляют в виде

$$C_{\Sigma\text{КЦХП}2} \pm \Delta, \text{ мг/кг } (P=0,95), \quad (5)$$

где $\pm \Delta$ – абсолютное значение показателя точности методики, мкг/дм³ или мг/кг, рассчитанное по формуле:

$$\Delta = \frac{\delta C_{\Sigma\text{КЦХП}}}{100}, \quad (6)$$

где δ – показатель точности, %, в соответствии с таблицей 1.

Если массовая концентрация и массовая доля КЦХП в пробе ниже нижней границы диапазона измерений, производят следующую запись: $C_{\Sigma\text{КЦХП},B}$ где B –нижняя граница диапазона измерений, мкг/дм³ или мг/кг.

13.2 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведённым в Руководстве по качеству лаборатории.

14 Контроль качества процедуры анализа поверхностных вод, почв и биологического материала

14.1 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

14.1.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для одного результата измерений в каждой серии проб, полученного в соответствии с методикой. Отобранную пробу поверхностной воды, почвы или биологического материала делят на две части и выполняют измерение в соответствии с разделом 10.

14.1.2 Результат контрольной процедуры r_k , % рассчитывают по формуле:

$$r_k = \frac{2|X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)}, \quad (7)$$

где X_1 , X_2 – результаты контрольных измерений массовой концентрации суммы КЦХП, мкг/дм³ (для поверхностной воды) и массовой доли суммы КЦХП, мг/кг (для почвы и биологического материала).

14.1.3 Процедура контроля предусматривает сравнение абсолютного расхождения r_k с пределом повторяемости r_n .

14.1.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$|r_k| \leq r_n. \quad (8)$$

14.1.5 Предел повторяемости r_n , %, может быть рассчитан по формуле:

$$r_n = 2,77 \cdot \sigma_r, \quad (9)$$

где 2,77 – коэффициент, для двух параллельных измерений;

σ_r – среднеквадратическое отклонение повторяемости (показатель повторяемости методики измерений) согласно таблице 1.

14.1.6 При невыполнении условия (9) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (9) принимают меры по их устранению.

14.2 Алгоритм оперативного контроля погрешности выполнения измерений с использованием метода варьирования навески

14.2.1 Оперативный контроль погрешности выполнения измерений проводят путём сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

14.2.2 Готовят две навески почвы или биологического материала с исходной и половинной массами компонента и выполняют измерения в соответствии с методикой.

14.2.3 Результат контрольной процедуры K_k , мг/кг, рассчитывают по формуле:

$$K_k = x - x_o, \quad (10)$$

где x – результат измерения массовой доли определяемого компонента в пробе исходной массы, мг/кг;

x_o – результат измерения концентрации или массовой доли определяемого компонента в пробе половинной массы, мг/кг.

14.2.4 Норматив контроля K , мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{\text{лх}})^2 + (\Delta_{\text{лх}_o})^2}, \quad (11)$$

где $\Delta_{\text{лх}}$, $\Delta_{\text{лх}_o}$ – значения характеристики абсолютной погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой доле определяемого компонента.

14.2.5 Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия

$$|K_k| \leq K. \quad (12)$$

При невыполнении условия (12) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (12) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.3 Алгоритм оперативного контроля погрешности выполнения измерений с использованием метода добавок

14.3.1 При применении метода добавок для поверхностной воды погрешности, обусловленные операциями введения добавок, а также погрешности СИ, применяемых для введения добавок, не вносят статистически значимого вклада в погрешность результатов измерений содержания компонента.

При реализации контрольной процедуры получают результаты контрольных измерений согласно 6.3 содержания определяемого компонента в рабочей пробе – $\bar{x}$ и в рабочей пробе с внесенной известной добавкой – $\bar{x}'''$, мкг/дм³.

Концентрация добавки C_d удовлетворяет условию

$$C_d > \Delta_{\bar{x}} + \Delta_{\bar{x}'''} , \quad (13)$$

где $\Delta_{\bar{x}}$, $\Delta_{\bar{x}'''}$ – характеристика абсолютной погрешности методики измерений, соответствующая содержанию компонента в рабочей пробе и расчётному значению содержания компонента в пробе с добавкой соответственно, мкг/дм³.

14.3.2 Результат контрольной процедуры K_k , мкг/дм³ рассчитывают по формуле:

$$K_k = \bar{x}''' - \bar{x} - C_d , \quad (14)$$

где $\bar{x}'''$ – результат анализа пробы с добавкой, мкг/дм³;

$\bar{x}$ – результат анализа пробы без добавкой, мкг/дм³;

C_d – концентрация добавки, мкг/дм³.

14.3.3 Норматив контроля погрешности K_1 рассчитывают по формуле:

$$K_1 = \sqrt{\Delta_{\bar{x}'''}^2 + \Delta_{\bar{x}}^2} . \quad (15)$$

П р и м е ч а н и я:

1 Допустимо для расчёта нормативов контроля использовать показатели качества результатов анализа полученные расчётным путём по формуле $\Delta_{\bar{x}} = 0,84 \cdot \Delta$.

2 В частном случае, если $\Delta_{\bar{x}'''} = \Delta_{\bar{x}} = \Delta_{\bar{x}}$, $K = \Delta_{\bar{x}} \sqrt{2} = 1,41 \Delta_{\bar{x}}$.

Выводы по результатам контроля делают в соответствии с 14.2.5.

Приложение А
(справочное)
Хроматограмма градуировочного раствора КЦХП

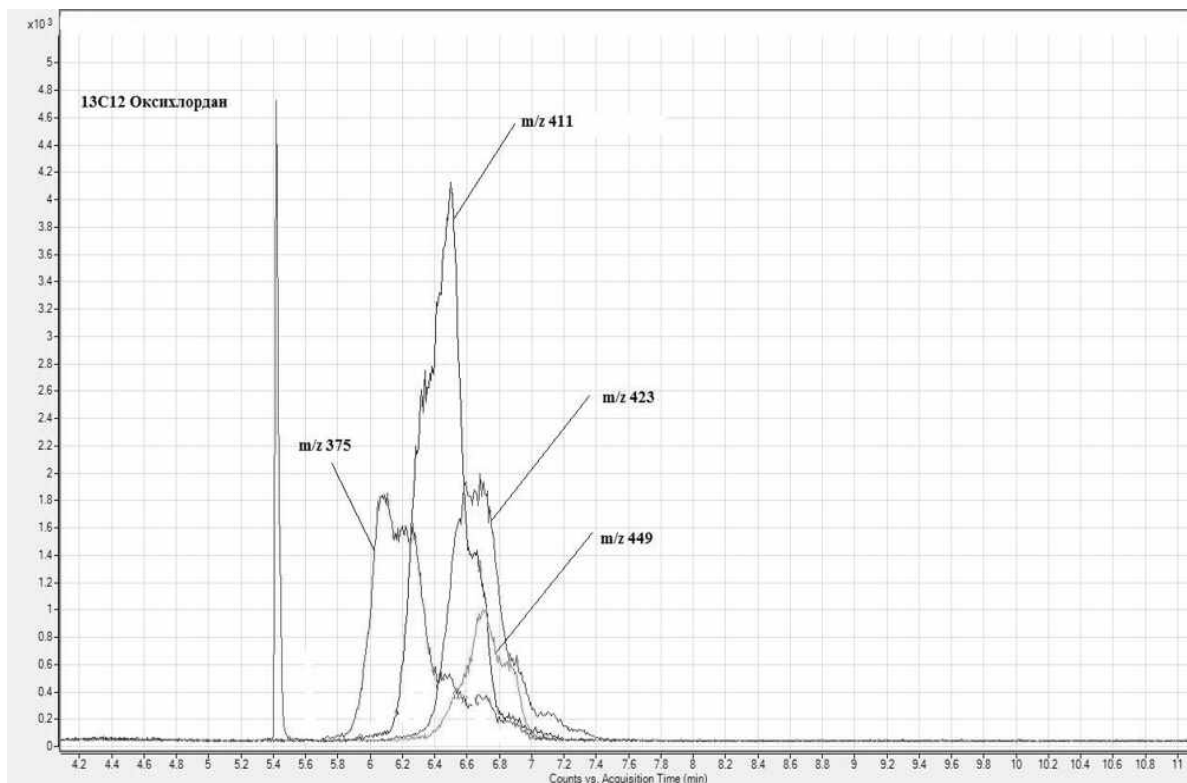


Рисунок А.1

Библиография

- | | |
|--|---|
| [1] Технические условия
ТУ 16-531-633–78 | Электропечь СНОЛ-2,5.4.1, 4/11-И1.
Технические условия |
| [2] Технические условия
ТУ 25-1173.102–84 | Испаритель ротационный типа
ИР-1МЗ |
| [3] Технические условия
ТУ 51-940–80 | Гелий газообразный. Технические
условия |
| [4] Технические условия
ТУ 2114-02-05015259–97 | Смеси газовые технические |
| [5] Технические условия
ТУ 2631-006-29483781–2008 | Гексан, х.ч. |
| [6] Технические условия
ТУ 20.14.11-001-62112778–2020 | Ацетон ос.ч |
| [7] Технические условия
ТУ 6-09-2662–77 | Метилен хлористый, химически
чистый |

Ключевые слова: короткоцепные хлорированные парафины, проба, почва, поверхностные воды, биологический материал, хромато-масс-спектрометрический метод анализа

Лист регистрации изменений

Поряд- ковый номер изме- нения	Номер страницы				Номер ре- гистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	изме- нённой	заме- нённой	новой	аннули- рован- ной			внесения изм.	введения изм.

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»**

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: info@gidrohim.mecom.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 938.RA.RU.311345–2024

Методика измерений массовой концентрации короткоцепных хлорированных парафинов в пробах поверхностных вод и массовая доля короткоцепных хлорированных парафинов в пробах почв и биологического материала методом хромато-масс-спектрометрии,

разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») пр. Ленина, д.82, г. Обнинск, 249038,

содержащая в РД 52.18.938–2024 «Массовая концентрация короткоцепных хлорированных парафинов в пробах поверхностных вод и массовая доля короткоцепных хлорированных парафинов в пробах почв и биологического материала. Методика измерений методом хромато-масс-спектрометрии» на 39 с.,

аттестована в соответствии с порядком, утверждённым Приказом Минпромторга от 15.12.2015 № 4091 «Об утверждении порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения» и ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений».

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований, проведённых при разработке методики, а также теоретических исследований.

Метрологические характеристики приведены в приложении 1 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор

М.М. Трофимчук

Главный метролог

А.А. Назарова

Дата выдачи свидетельства 23.12.2024.



Приложение

к свидетельству № 938 RA.RU.311345–2024

об аттестации методики измерений массовой концентрации короткоцепных хлорированных парафинов в пробах поверхностных вод и массовая доля короткоцепных хлорированных парафинов в пробах почв и биологического материала методом хромато-масс-спектрометрии

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений массовой концентрации КЦХП в пробах поверхностных вод и массовой доли КЦХП в пробах почв и биологического материала; значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности

Наименование объекта исследования, единицы измерения	Диапазон измерений	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , %	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, %
Поверхностные воды, мкг/дм ³	От 0,1 до 3,0 включ.	22	22	44
Почва, мг/кг	От 0,04 до 1,20 включ.	23	23	45
Биологический материал, мг/кг	От 0,02 до 0,60 включ.	24	24	50

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости, погрешности).

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

И.о. заведующий лабораторией №5
«Физико-химических методов идентификации
и анализа органических токсикантов»
ИПМ ФГБУ «НПО «Тайфун», к.х.н.



Д.П. Самсонов