



АНАЛИТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЗАО «РОСА»



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ЗАО «РОСА»


А.В. ЧАМАЕВ

« 30 »  2019 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД
МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ
АЗОТ- И ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ
В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

ПНД Ф 14.1:2:4.205-04

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**

**МОСКВА
(Издание 2019 г.)**

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика измерений аттестована Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» Уральского отделения РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.310657 от 12.05.2015), рассмотрена и одобрена федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Заместитель директора ФГБУ «ФЦАО»



Е.А. Болдин

Настоящее издание методики введено в действие взамен ПНД Ф предыдущего издания и действует с 01.01.2021 г. до выхода нового издания.

Методика зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений. Информация о методике представлена на сайтах <http://https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/> в разделе «Сведения об аттестованных методиках (методах) измерений» и <http://www.rossalab.ru/> в разделе «Методики анализа».

Разработчик:

© ЗАО «РОСА», 2004

Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7, стр. 35

Телефон: (495) 502-44-22, телефон/факс: (495) 439-52-13

[http:// www.rossalab.ru](http://www.rossalab.ru)

e-mail: quality@rossalab.ru

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в сети «Интернет» и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает методику измерений массовых концентраций азот- и фосфорорганических пестицидов (далее – АФОП) в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газовой хроматографии.

П р и м е ч а н и е – Под питьевыми водами подразумеваются воды централизованных и нецентрализованных систем водоснабжения, воды, расфасованные в ёмкости (упакованная вода), минеральные воды. Под природными водами подразумеваются поверхностные и подземные воды, в том числе источники питьевого водоснабжения, грунтовые воды, воды от атмосферных осадков (дождь, снег, град). Под сточными водами подразумеваются воды производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные.

Допускается применение методики для анализа вод бассейнов и аквапарков, технических вод (открытых и закрытых систем технического водоснабжения, восстановленных).

Перечень и диапазоны измерений определяемых веществ приведены в таблице 1.

Блок-схема выполнения анализа приведена в приложении А.

Ориентировочные трудозатраты на одну пробу – 1 человеко-час, на серию из 10 проб – 6 человеко-часов.

Т а б л и ц а 1 – Перечень и диапазоны измерений определяемых азот- и фосфорорганических пестицидов (АФОП)

Наименование АФОП	Диапазоны измерений, мг/дм ³		
	Без разбавления проб		С разбавлением проб дистиллированной водой
	Питьевые воды	Природные и сточные воды	Питьевые, природные и сточные воды
Атразин	0,00005 – 0,01	0,00025 – 0,01	0,01 – 2,5
Малатион (карбофос)	0,00005 – 0,01	0,00025 – 0,01	0,01 – 0,5
Метилпаратион (метафос)	0,00005 – 0,01	0,00025 – 0,01	0,01 – 0,25
Металаксил (ридомил)	0,0001 – 0,01	0,0005 – 0,010	0,01 – 0,1
Метолахлор (дуал)	0,00005 – 0,01	0,0001 – 0,01	0,01 – 0,25
Метрибузин	0,00005 – 0,01	0,00025 – 0,01	0,01 – 0,25
Оксадиксил (оксихом)	0,0001 – 0,01	0,0005 – 0,01	0,01 – 0,05
Пендиметалин (стомп)	0,00025 – 0,01	0,00125 – 0,01	0,01 – 0,25
Прометрин	0,00005 – 0,01	0,00025 – 0,01	0,01 – 3,0
Пропазин	0,00005 – 0,01	0,00025 – 0,01	0,01 – 5,0
Рогор (диметоат)	0,00005 – 0,01	0,00025 – 0,01	0,01 – 0,25

Наименование АФОП	Диапазоны измерений, мг/дм ³		
	Без разбавления проб		С разбавлением проб дистиллированной водой
	Питьевые воды	Природные и сточные воды	Питьевые, природные и сточные воды
Семерон (десметрин)	0,00005 – 0,01	0,00025 – 0,01	0,01 – 0,25
Симазин	0,00005 – 0,01	0,00025 – 0,01	0,01 – 0,25
Флурохлоридон (рейсер)	0,0002 – 0,01	0,0010 – 0,01	0,01 – 0,2
Фозалон	0,00005 – 0,01	0,00025 – 0,01	0,01 – 0,25
Фталофос (фосмет)	0,00005 – 0,01	0,00025 – 0,01	0,01 – 2,5

Примечание 1 – Если массовая концентрация АФОП в экстракте, полученном при пробоподготовке, превышает максимальную точку градуировочной характеристики, то экстракт следует разбавить ацетоном.

Примечание 2 – Если массовая концентрация АФОП в анализируемой пробе составляет более 0,01 мг/дм³, то необходимо разбавить пробу дистиллированной водой и повторить анализ. Это обусловлено тем, что при концентрации АФОП в пробе воды более 0,01 мг/дм³ происходит неполное извлечение определяемых веществ.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 12.0.004-2015 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

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

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

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

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

ГОСТ 244-76 Натрия тиосульфат кристаллический. Технические условия.

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

ГОСТ 2603-79 Реактивы. Ацетон. Технические условия.

ГОСТ 3022-80 Водород технический. Технические условия.

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия.

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 4166-76 Реактивы. Натрий серноокислый. Технические условия.

ГОСТ 5556-81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 9293-74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия.

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

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб.

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

ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

ГОСТ Р 56237-2014 Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах.

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

Примечание – Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 - Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm \delta$, %
Питьевые воды			
Атразин			
от 0,00005 до 0,0001 включ.	24	30	60
св. 0,0001 до 0,001 включ.	20	25	50
св. 0,001 до 0,01 включ.	14	17,5	35
св. 0,01 до 0,1 включ.	10	15	30
св. 0,1 до 2,5 включ.	7	10	20

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичес- кое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичес- кое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm \delta$, %
Малатион (карбофос) от 0,00005 до 0,0001 включ. св. 0,0001 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,1 включ. св. 0,1 до 0,5 включ.	24 20 14 10 7	30 25 17,5 15 10,5	60 50 35 30 21
Метилпаратион (метафос) от 0,00005 до 0,0001 включ. св. 0,0001 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,1 включ. св. 0,1 до 0,25 включ.	24 20 14 10 7	30 25 17,5 15 10,5	60 50 35 30 21
Металаксил (ридомил) от 0,0001 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,1 включ.	19 15 14	25 20 17,5	50 40 35
Метолахлор (дуал) от 0,00005 до 0,0001 включ. св. 0,0001 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,25 включ.	21 20 16 14	26,5 25 20 17,5	53 50 40 35
Метрибузин от 0,00005 до 0,0001 включ. св. 0,0001 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,25 включ.	23 20 18 16	28 25 22,5 20	56 50 45 40
Оксадиксил (оксихом) от 0,0001 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,05 включ.	20 18 16	25 22,5 20	50 45 40
Пендиметалин (стомп) от 0,00025 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,1 включ. св. 0,1 до 0,25 включ.	18 14 10	22,5 17,5 15	45 35 30

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичес- кое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичес- кое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm \delta$, %
Прометрин от 0,00005 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,1 включ. св. 0,1 до 3,0 включ.	16 10 7	20 15 10	40 30 20
Пропазин от 0,00005 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,1 включ. св. 0,1 до 5,0 включ.	20 16 10 7	25 20 15 10	50 40 30 20
Рогор (диметоат) от 0,00005 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,1 включ. св. 0,1 до 0,25 включ.	24 14 10 7	28,5 18 15 10,5	57 36 30 21
Семерон (десметрин) от 0,00005 до 0,0001 включ. св. 0,0001 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,25 включ.	24 20 16 14	30 25 20 17,5	60 50 40 35
Симазин от 0,00005 до 0,0001 включ. св. 0,0001 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,25 включ.	24 20 14	30 25 17,5	60 50 35
Флурохлоридон (рейсер) от 0,0002 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,2 включ.	18 14	23 17,5	46 35
Фозалон от 0,00005 до 0,0001 включ. св. 0,0001 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,1 включ. св. 0,1 до 0,25 включ.	27 20 14 10	32,5 25 17,5 15	65 50 35 30
Фталофос (фосмет) от 0,00005 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,1 включ. св. 0,1 до 1,0 включ. св. 1,0 до 2,5 включ.	20 16 10 9 6	25 20 15 12,5 8,5	50 40 30 25 17

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичес- кое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичес- кое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm \delta$, %
Природные и сточные воды			
Атразин от 0,00025 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,1 включ. св. 0,1 до 2,5 включ.	20 16 10 7	25 20 15 10	50 40 30 20
Малатион (карбофос) от 0,00025 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,5 включ.	20 16 10	25 20 15	50 40 30
Металаксил (ридомил) от 0,0005 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,1 включ.	20 16 14	25 20 17,5	50 40 35
Метилпаратион (метафос) от 0,00025 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,25 включ.	20 16 10	25 20 15	50 40 30
Метолахлор (дуал) от 0,0001 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,25 включ.	20 16 14	25 20 17,5	50 40 35
Метрибузин от 0,00025 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,25 включ.	20 18 16	25 22,5 20	50 45 40
Оксадиксил (оксихом) от 0,0005 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,05 включ.	20 18 16	25 22,5 20	50 45 40
Пендиметалин (стомп) от 0,00125 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,1 включ. св. 0,1 до 0,25 включ.	18 14 10	22,5 17,5 15	45 35 30

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичес- кое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичес- кое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm \delta$, %
Прометрин от 0,00025 до 0,001 включ.	20	25	50
св. 0,001 до 0,01 включ.	16	20	40
св. 0,01 до 0,1 включ.	10	15	30
св. 0,1 до 3,0 включ.	7	10	20
Пропазин от 0,00025 до 0,001 включ.	20	25	50
св. 0,001 до 0,01 включ.	16	20	40
св. 0,01 до 0,1 включ.	10	15	30
св. 0,1 до 5,0 включ.	7	10	20
Рогор (диметоат) от 0,00025 до 0,001 включ.	24	28,5	57
св. 0,001 до 0,01 включ.	20	25	50
св. 0,01 до 0,1 включ.	16	20	40
св. 0,1 до 0,25 включ.	10	15	30
Семерон (десметрин) от 0,00025 до 0,001 включ.	20	25	50
св. 0,001 до 0,01 включ.	16	20	40
св. 0,01 до 0,25 включ.	14	17,5	35
Симазин от 0,00025 до 0,001 включ.	20	25	50
св. 0,001 до 0,25 включ.	14	17,5	35
Флурохлоридон (рейсер) от 0,001 до 0,01 включ.	18	23	46
св. 0,01 до 0,2 включ.	14	17,5	35
Фозалон от 0,00025 до 0,001 включ.	20	25	50
св. 0,001 до 0,01 включ.	16	20	40
св. 0,01 до 0,25 включ.	14	17,5	35
Фталофос (фосмет) от 0,00025 до 0,001 включ.	20	25	50
св. 0,001 до 0,01 включ.	16	20	40
св. 0,01 до 0,1 включ.	10	15	30
св. 0,1 до 2,5 включ.	9	12,5	25

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на количественном извлечении азот- и фосфорорганических пестицидов (АФОП) из пробы воды хлористым метиленом, концентрировании экстракта упариванием и газохроматографическом анализе полученного экстракта с использованием азотно-фосфорного детектора.

5 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, стандартные образцы, вещества гарантированной чистоты, аттестованные растворы:

5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

5.1.1 Хроматограф газовый, например Agilent 7890А фирмы «Agilent Technologies» или любой другой в комплекте:

- Детектор азотно-фосфорный;
- Устройство для автоматического отбора и ввода проб, например Agilent Technologies 7693 фирмы «Agilent Technologies»;
- Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая с фазой (5%-фенил)-метилполисилоксан длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной плёнки 0,25 мкм, например DB-5MS (в качестве основной) и DB-1 с фазой 100%-диметилполисилоксан (в качестве альтернативной) фирмы «Agilent Technologies» или любой другой фирмы с аналогичными свойствами колонок.

5.1.2 Весы неавтоматического действия, обеспечивающие взвешивание навесок с точностью, указанной в данной методике.

5.1.3 Термометр с диапазоном измерений (-35...70) °С с погрешностью измерений $\pm 2^\circ\text{C}$.

5.1.4 Баня песчаная с температурным режимом (50 – 100) °С, снабженная регулятором температуры, например фирмы «Gerhardt».

5.1.5 Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или воды для лабораторного анализа степени чистоты 2 по ГОСТ Р 52501.

5.1.6 Компрессор сжатого воздуха любой, например «МАХИМА», для аквариума (сжатый воздух используется при концентрировании экстракта).

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

5.1.8 Принтер любой модели.

5.1.9 Устройство любого типа для встряхивания ёмкостей с жидкостью, например шюттель-аппарат на 6 мест для делительных воронок вместимостью 250 см³ фирмы «Agitelec».

5.1.10 Установка для перегонки органических растворителей (хлористого метилена) состоящая из круглодонной колбы, дефлегматора, прямого стеклянного холодильника, приёмной колбы, алонжа и водяной бани или колбонагревателя с поддержанием температуры нагрева от 40 °С до 80 °С, снабженного регулятором температуры.

5.1.11 Холодильник бытовой любого типа, обеспечивающий температуру холодильной камеры (2 – 10) °С и с морозильной камерой.

5.1.12 Шкаф сушильный, например СНОЛ ТУ 16-681.032.

5.2 Лабораторная посуда

5.2.1 Воронки делительные ВД-3 250 ХС по ГОСТ 25336.

5.2.2 Воронки конические для фильтрования В-25-38 ХС по ГОСТ 25336.

5.2.3 Колбы мерные вместимостью 5; 10 и 100 см³ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

5.2.4 Мензурки вместимостью 100 см³ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

5.2.5 Микрошприцы вместимостью 0,010; 0,025; 0,050; 0,10; 0,25; 0,50 и 1,0 см³.

5.2.6 Пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5 и 10 см³ по ГОСТ 29227, класс точности 2.

5.2.7 Пробки резиновые для укупоривания пенициллиновых флаконов АБ, ТУ 9467-001-44111344.

5.2.8 Стаканы химические вместимостью 25 см³ по ГОСТ 25336.

5.2.9 Флаконы пенициллиновые ФО-10 по ТУ 9461-010-00480514.

5.2.10 Флаконы (виалы) герметично закрывающиеся с завинчивающимися крышками вместимостью (1,5 – 2) см³, снабженные прокладками с тефлоновым покрытием и конусными вставками вместимостью 0,2 см³.

5.2.11 Флаконы из тёмного стекла, снабжённые притёртыми стеклянными пробками или герметично закрывающимися завинчивающимися крышками, вместимостью не менее 200 см³ для отбора и хранения проб.

5.3 Реактивы и материалы

5.3.1 Азот сжатый по ГОСТ 9293.

5.3.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или вода для лабораторного анализа 2-ой степени чистоты по ГОСТ Р 52501 (далее – вода дистиллированная).

5.3.3 Водород сжатый по ГОСТ 3022.

5.3.4 Воздух сжатый по ТУ 6-21.

5.3.5 Гелий сжатый по ТУ 51-940.

5.3.6 Ацетон, х.ч. по ГОСТ 2603.

5.3.7 Кислота соляная, х.ч. по ГОСТ 3118 или кислота соляная стандарт-титр 0,1 моль/дм³ по ТУ 2642-001-33813279.

5.3.8 Натрий гидроксид (гидроксид натрия), х.ч. по ГОСТ 4328.

5.3.9 Метилен хлористый (дихлорметан), х.ч. по ТУ-6-09-2662.

5.3.10 Натрий сернокислый (натрия сульфат) безводный, ч.д.а. по ГОСТ 4166.

5.3.11 Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат), стандарт-титр по ТУ 2642-001-07500602 (используют в сухом виде) или ч.д.а. по ГОСТ 244.

5.3.12 Бумага индикаторная универсальная, позволяющая измерять значение рН в диапазоне измерений от 1 до 12 ед. рН, например, по ТУ 2642-008-11764404.

5.3.13 Вата медицинская гигроскопическая, например по ГОСТ 5556.

5.4 Стандартные образцы, вещества гарантированной чистоты, аттестованные растворы

5.4.1 Стандартные образцы (СО) азот- и фосфорорганических пестицидов (АФОП) с содержанием основного вещества не менее 95% или в виде растворов с относительной погрешностью аттестованного значения не более 10% при $P=0,95$.

5.4.2 Вещества гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 95%, например производства фирмы «Dr. Ehrenstorfer» или любой другой.

Примечание – Допускается использование оборудования, материалов и реактивов с характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных, в том числе импортных.

6 УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

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

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

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

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

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие высшее естественно-научное образование, владеющие методом хроматографического анализа, знающие конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

К выполнению работ по пробоподготовке допускаются лица, имеющие среднее специальное или высшее образование химического профиля, обученные методике подготовки пробы для хроматографического анализа.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(18 – 28) °С;
относительная влажность воздуха	не более 80 %.

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

9.1 Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ 31861 и ГОСТ Р 56237. Пробы поверхностных вод и атмосферных осадков (дождь, снег, град) отбирают в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05. Снег и град переводят в талую воду при комнатной температуре.

9.2 Транспортировку и хранение проб осуществляют в тёмных стеклянных флаконах. Объём отбираемой пробы питьевой, природной или сточной воды должен быть не менее 0,2 дм³.

9.3 Срок хранения пробы до начала анализа – 1 сутки без принудительного охлаждения и консервации. Если в указанный срок анализ не начат, то проба воды может дополнительно храниться в холодильнике при температуре (2 – 10) °С в течение 7 суток.

Примечание – Если проба воды содержит остаточный хлор или другие окисляющие агенты, то её необходимо законсервировать на месте отбора тиосульфатом натрия из расчёта (80 ± 10) мг соли на 1 дм³ пробы воды.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка оборудования

Подготовку хроматографической системы и компьютера к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. На компьютере в программе управления создают метод измерения с использованием абсолютной градуировки согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения. В качестве газа-носителя используют гелий или азот.

Рекомендуемые параметры работы хроматографической системы:

Температуры испарителя	200–250 °С
детектора	300–350 °С
термостата колонок	
начальная	120 °С
конечная	260 °С
Линейное программирование температуры	
скорость нагрева	15 °С/мин до 180 °С
скорость нагрева	20 °С/мин до 260 °С

Время выдержки	
при начальной температуре	1 мин
при температуре 180 °С	5 мин
при температуре 260 °С	5 мин
Расходы газов	
гелия или азота (газ-носитель)	2 см ³ /мин
гелия или азота ("Макс - UP")	10 см ³ /мин (25–60 кПа)
водорода (на детектор)	3 см ³ /мин (20–30 кПа)
воздуха (на детектор)	60 см ³ /мин (25–60 кПа)
Деление потока	без деления потока
Объём вводимой пробы	0,001–0,002 см ³

Примечание – Допускается изменять параметры хроматографического анализа в зависимости от используемой хроматографической системы, колонки и перечня определяемых веществ.

10.2 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.

10.3 Приготовление растворов

10.3.1 Раствор соляной кислоты 1:100

В мерную колбу вместимостью 100 см³ с небольшим количеством дистиллированной воды помещают 1 см³ концентрированной соляной кислоты и осторожно небольшими порциями добавляют дистиллированную воду до метки. Срок хранения раствора не более 6 месяцев при комнатной температуре.

10.3.2 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации 1 моль/дм³

В мензурку вместимостью 100 см³, содержащую 40-50 см³ дистиллированной воды, помещают (4,0 ± 0,2) г гидроксида натрия, перемешивая стеклянной палочкой до полного растворения. После остывания доводят объём раствора до 100 см³ дистиллированной водой и переливают во флакон с завинчивающейся крышкой. Срок хранения раствора не более 6 месяцев при комнатной температуре.

10.3.3 Градуировочные растворы

Основные градуировочные растворы определяемых АФОП с массовой концентрацией 1 мг/см³ в ацетоне готовят весовым методом. Для этого в мерные колбы вместимостью 10 см³ помещают навески по (10,0 ± 0,2) мг каждого АФОП, растворяют в небольшом количестве ацетона (2–3) см³ и доводят объём раствора до метки ацетоном.

Примечание – Допускается использовать СО в виде растворов в ацетоне.

Основные градуировочные растворы хранят не более 6 месяцев в морозильной камере в герметично закрытых ёмкостях. Перед использованием

основные растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Из основных градуировочных растворов, содержащих индивидуальные вещества, готовят промежуточный градуировочный раствор смеси АФОП с массовой концентрацией каждого вещества $0,01 \text{ мг/см}^3$. Для этого в мерную колбу вместимостью 10 см^3 , содержащую $(3 - 5) \text{ см}^3$ ацетона, микрошприцем вносят по $0,1 \text{ см}^3$ основного раствора каждого АФОП, перемешивают и доводят объём раствора до метки ацетоном.

Промежуточный градуировочный раствор хранят не более 6 месяцев в морозильной камере в герметично закрытой ёмкости. Перед использованием промежуточный раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Градуировочные растворы АФОП ($C_1 - C_7$) готовят путем разбавления промежуточного градуировочного раствора ацетоном (таблица 3). Для этого в мерные колбы вместимостью 10 см^3 , содержащие $(3 - 5) \text{ см}^3$ ацетона, добавляют соответственно $0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,25 - 0,5 - 1,0 - 2,0 \text{ см}^3$ промежуточного градуировочного раствора, доводят объём раствора до метки ацетоном и перемешивают.

Градуировочные растворы хранят не более 3 месяцев в морозильной камере в герметично закрытых ёмкостях. Перед использованием градуировочные растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 минут.

Т а б л и ц а 3 – Приготовление градуировочных растворов АФОП

Наименование градуировочного раствора	Массовая концентрация каждого АФОП в градуировочном растворе, мг/см^3	Приготовление градуировочных растворов		
		Массовая концентрация используемого раствора, мг/см^3	Добавляемый объём раствора, см^3	Объём колбы, см^3
C_1	0,00005	0,010	0,05	10
C_2	0,00010		0,1	
C_3	0,00020		0,2	
C_4	0,00025		0,25	
C_5	0,00050		0,5	
C_6	0,0010		1,0	
C_7	0,0020		2,0	

П р и м е ч а н и е – Допускается в качестве основного, промежуточного и градуировочных растворов использовать растворы с другой массовой концентрацией при соответствующей корректировке схемы приготовления градуировочных растворов.

При установлении градуировочных характеристик атразина, малатиона, матилпаратиона (метафоса), метолахлора (дуала), метрибузина, прометрина, пропазина, рогора (диметоата), семерона (десметрина), симазина, фозалона и фталофоса (фосмета) используют результаты хроматографирования градуировочных растворов $C_1 - C_2 - C_4 - C_5 - C_6 - C_7$.

При установлении градуировочных характеристик оксадиксила (оксихома) и металаксила (ридомила) используют результаты хроматографирования градуировочных растворов $C_2-C_3-C_4-C_5-C_6-C_7$, пендиметалина (стомпа) $C_4-C_5-C_6-C_7$, флуорохлорида (рейсера) $C_3-C_4-C_5-C_6-C_7$.

10.4 Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают с помощью программного обеспечения хроматографа и предварительно созданного метода анализа.

В хроматограф вводят градуировочные растворы всех определяемых веществ в порядке возрастания их массовых концентраций. Для установления градуировочных характеристик по методу абсолютной градуировки используют не менее четырех градуировочных растворов определяемых веществ. Каждый градуировочный раствор хроматографируют при установленных условиях проведения анализа, указанных в п. 10.1. 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.

Градуировку хроматографа проводят не реже 1 раза в 6 месяцев, а также при замене хроматографической колонки или после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования.

10.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Проверку стабильности градуировочной характеристики проводят перед анализом серии проб по результатам измерений одного из градуировочных растворов. Перечень показателей, по которым проводят контроль, устанавливается в лаборатории.

Примечание – При выборе перечня показателей принимают во внимание следующие факторы: частота обнаружения в реальных пробах; времена удерживания (желательно: начало, середина и конец хроматограммы).

Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное значение массовой концентрации отличается от заданного значения не более чем на 20 %, а время удерживания определяемых веществ в градуировочном растворе отклоняется от установленного при градуировке времени удерживания не более чем на 20 с.

Если условие стабильности градуировочной характеристики 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 измерений от заданного

значения градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

Компоненты идентифицируют по абсолютным временам удерживания.

Пример типичной хроматограммы представлен в приложении Б.

10.6 Установление поправочного коэффициента, учитывающего потери при пробоподготовке

При внедрении методики устанавливают поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке.

В качестве образцов для установления поправочного коэффициента используют пробы питьевых, природных или сточных вод с введёнными добавками растворов АФОП.

Перед приготовлением образцов проверяют чистоту хлористого метилена по п. 11.1.1 и проводят анализ холостой пробы: 0,1 дм³ пробы питьевой (природной или сточной) воды, которую планируют использовать для приготовления образцов, подвергают процедуре подготовки пробы по п. 11.3 и выполняют измерения по п. 11.4. По полученной хроматограмме рассчитывают фоновое значение массовой концентрации определяемого вещества. Полученное значение не должно превышать 30% нижнего предела определения вещества. При невыполнении данного условия для приготовления образцов отбирают и проверяют другую пробу питьевой, природной или сточной воды.

Приготовленные образцы подвергают процедуре пробоподготовки по п. 11.3.

Полученные экстракты хроматографируют и определяют массовую концентрацию каждого вещества. Поправочный коэффициент K_{ni} определяемого i -го вещества в n -ом образце, учитывающий потери при пробоподготовке, вычисляют как отношение измеренного значения массовой концентрации каждого АФОП в образце к заданному значению массовой концентрации этого вещества в образце по формуле:

$$K_{ni} = \frac{X_{ni}}{C_{ni}}, \quad (1)$$

где

X_{ni} – измеренное значение массовой концентрации определяемого i -го вещества в n -ом образце, мг/дм³;

C_{ni} – заданное значение массовой концентрации определяемого i -го вещества в n -ом образце, мг/дм³;

Для определения поправочных коэффициентов во всём диапазоне измерений такую процедуру повторяют для каждой аттестованной смеси с содержанием определяемых веществ вблизи нижней, верхней границ и середины диапазона измерений. Для каждой выбранной точки диапазона

измерений используют не менее 10 образцов с одинаковой массовой концентрацией.

Если по результатам анализа расхождение между максимальным и минимальным значениями поправочных коэффициентов не превышает 25%, то рассчитывают среднеарифметическое значение поправочного коэффициента K_{nicp} для каждого определяемого i -го вещества во всём диапазоне измерений по формуле:

$$K_{nicp} = \frac{\sum_{n=1}^n K_{ni}}{n}, \quad (2)$$

Для веществ, верхний диапазон измерения которых превышает максимальную массовую концентрацию шкалы градуировочного раствора, экстракт предварительно следует разбавить ацетоном. Поправочный коэффициент обязательно устанавливают при внедрении методики и используют при обработке результатов измерений (п. 12).

K_{ni} проверяют при смене оператора, осуществляющего пробоподготовку, путем анализа образцов для контроля в соответствии с п. 15.2. При получении удовлетворительных результатов контроля используют ранее установленный K_{nicp} . В случае получения отрицательных результатов контроля K_{nicp} устанавливают заново.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Подготовка реактивов

11.1.1 Проверка чистоты новой партии хлористого метилена

Проверку чистоты каждой новой партии хлористого метилена осуществляют с помощью хроматографа. Для этого 10 см³ хлористого метилена помещают в пенициллиновый флакон и упаривают на песчаной бане при температуре (60±5) °С в токе воздуха или азота до объёма ~ 0,1 см³. Затем флакон оставляют на столе вытяжного шкафа до полного улетучивания хлористого метилена. К сухому остатку добавляют 0,1 см³ ацетона при анализе питьевой воды (или 0,25 см³ при анализе природной и сточной воды). Затем экстракт анализируют в условиях хроматографирования пробы. Хлористый метилен считают пригодным для анализа в случае отсутствия на хроматограмме пиков, мешающих определению АФОП.

Примечание – В случае необходимости дополнительной очистки хлористого метилена в лаборатории его перегоняют с помощью установки (5.1.10), отбрасывая первую и последнюю порции отгона.

11.2 Подготовка оборудования

Хроматографическую систему выводят на рабочий режим в соответствии с условиями, указанными в п. 10.1. На компьютере в программе управления активизируют метод измерения.

11.3 Подготовка пробы

В мензурку вместимостью 100 см³ помещают 100 см³ анализируемой пробы и проверяют значение рН с помощью индикаторной бумаги (проба должна иметь рН=(4 – 5) ед. рН). В случае, если рН > (4 – 5) ед. рН пробу воды подкисляют раствором соляной кислоты 1:100 (примерно 2 – 5 см³), если рН < (4 – 5) ед. рН, то в пробу добавляют раствор гидроксида натрия молярной концентрации 1 моль/дм³ (примерно 1 – 2 см³) и доводят рН до нужного значения.

Содержимое мензурки переносят в делительную воронку вместимостью 250 см³, добавляют 10 см³ хлористого метилена, делительную воронку закрывают притёртой пробкой, несколько раз интенсивно встряхивают, открывая периодически кран воронки, чтобы выпустить пары хлористого метилена. Затем делительную воронку устанавливают в кольцо шюттель-аппарата, закрепляют держателем и включают шюттель-аппарат на 10 минут со скоростью (60 – 80) встряхиваний в минуту.

П р и м е ч а н и е – Допускается осуществлять экстракцию ручным способом в течение 10 мин.

После экстракции делительную воронку оставляют в покое до разделения фаз (~15 мин). Далее экстракт собирают в пенициллиновый флакон вместимостью 10 см³, пропуская через воронку (предварительно промытую хлористым метиленом) с натрием сернокислым (слой ~1,5 см), на дно конусной части воронки следует положить немного ваты. Затем экстракт осторожно упаривают на песчаной бане при температуре (60 ± 5) °С в токе воздуха (или азота) до едва заметных следов растворителя. После этого флакон оставляют на столе вытяжного шкафа до полного улетучивания хлористого метилена. К сухому остатку микрошприцем добавляют 0,1 см³ ацетона при анализе питьевой воды. Затем экстракт переносят микрошприцем в конусную вставку вместимостью 0,2 см³, предварительно вставленную во флакон вместимостью 2 см³, герметично закрывают и отправляют на анализ.

При анализе природной и сточной воды к сухому остатку микрошприцем добавляют 0,25 см³ ацетона. Далее часть экстракта (аликвоту) переносят микрошприцем в конусную вставку вместимостью 0,2 см³, предварительно вставленную во флакон вместимостью 2 см³, герметично закрывают и отправляют на анализ.

11.4 Проведение измерений

Полученные экстракты хроматографируют в тот же день. В случае невозможности немедленного проведения анализа флаконы с сухим остатком герметично закупоривают и хранят в холодильнике при температуре (2 – 10) °С не более 7 суток.

Компоненты идентифицируют по временам удерживания в соответствии с градуировкой.

В случае, когда массовая концентрация компонента в экстракте выше массовой концентрации максимальной точки градуировочной характеристики, экстракт следует разбавить ацетоном и провести повторное измерение. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления. Если массовая концентрация АФОП в анализируемой пробе составляет более $0,01 \text{ мг/дм}^3$, то необходимо повторить анализ (п. 11.3), предварительно разбавив пробу дистиллированной водой. Это обусловлено тем, что при массовой концентрации АФОП в пробе воды более $0,01 \text{ мг/дм}^3$ происходит неполное извлечение определяемых веществ.

Примечание – При обнаружении АФОП в пробах воды для повышения надежности идентификации рекомендуется подтверждать полученные данные одним из альтернативных способов:

- проводить хроматографический анализ на хромато-масс-спектрометре;
- проводить хроматографический анализ на альтернативной колонке DB-1;
- использовать метод добавок.

12 ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений массовых концентраций азот- и фосфорорганических пестицидов выполняют с помощью управляющей программы в соответствии с градуировочной характеристикой с учётом концентрирования и потерь при пробоподготовке по формуле:

$$X_i = \frac{S_{xi} \cdot V_э}{A_i \cdot K_{ниср} \cdot V_a} \cdot 1000, \quad (3)$$

где

X_i – массовая концентрация определяемого *i*-го вещества в пробе, мг/дм^3 ;

S_{xi} – площадь пика определяемого *i*-го вещества в экстракте, $\text{мВ} \cdot \text{с}$;

$V_э$ – объём экстракта, см^3 ;

A_i – относительный градуировочный коэффициент определяемого *i*-го вещества, $\text{мВ} \cdot \text{с} \cdot \text{см}^3 / \text{мг}$ (п. 10.4);

V_a – объём анализируемой пробы воды, см^3 ;

$K_{ниср}$ – поправочный коэффициент определяемого *i*-го вещества, учитывающий потери при пробоподготовке (10.6).

1000 – коэффициент для перевода массовой концентрации в мг/дм^3 .

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений в протоколах исследований, как правило, представляют в виде:

$$X_i \pm \Delta_i, \text{ мг/дм}^3, P = 0,95, \quad (4)$$

где Δ_i – абсолютная погрешность результатов измерений массовой концентрации определяемого *i*-го вещества, которую рассчитывают по формуле

$$\Delta_i = 0,01 \cdot \delta_i \cdot X_i, \quad (5)$$

где δ_i – значение показателя точности определяемого i -го вещества, % (таблица 2).

Результаты измерений округляют с точностью до:

при массовой концентрации

от 0,00005 мг/дм³ до 0,0001 мг/дм³ включ.

– 0,000001 мг/дм³;

св. 0,0001 мг/дм³ до 0,001 мг/дм³ включ.

– 0,00001 мг/дм³;

св. 0,001 мг/дм³ до 0,01 мг/дм³ включ.

– 0,0001 мг/дм³;

св. 0,01 мг/дм³ до 0,1 мг/дм³ включ.

– 0,001 мг/дм³;

св. 0,1 мг/дм³ до 1 мг/дм³ включ.

– 0,01 мг/дм³;

св. 1 мг/дм³ до 5 мг/дм³ включ.

– 0,1 мг/дм³.

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1 При получении двух результатов измерений (X_{1i} , X_{2i}) определяемого i -го вещества в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{1i} - X_{2i}|}{X_{1i} + X_{2i}} \leq r_i \quad (6)$$

Значения предела повторяемости r_i определяемого i -го вещества приведены в таблице 4.

При выполнении условия (6) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного результата используют среднее арифметическое значение результатов двух измерений. При превышении предела повторяемости руководствуются рекомендациями раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14.2 При получении результатов измерений определяемого i -го вещества в двух лабораториях ($X_{\text{лаб1}i}$, $X_{\text{лаб2}i}$) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

$$200 \cdot \frac{|X_{\text{лаб1}i} - X_{\text{лаб2}i}|}{X_{\text{лаб1}i} + X_{\text{лаб2}i}} \leq R_i \quad (7)$$

Значения предела воспроизводимости определяемого i -го вещества (R_i) приведены в таблице 4.

При выполнении условия (7) приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного результата используют среднее арифметическое значение результатов двух измерений. При превышении предела воспроизводимости руководствуются рекомендациями раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Т а б л и ц а 4 – Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости), R, %
Питьевые воды		
Атразин от 0,00005 до 0,0001 включ.	67	84
св. 0,0001 до 0,001 включ.	56	70
св. 0,001 до 0,01 включ.	39	49
св. 0,01 до 0,1 включ.	28	42
св. 0,1 до 2,5 включ.	20	28
Малатион (карбофос) от 0,00005 до 0,0001 включ.	67	84
св. 0,0001 до 0,001 включ.	56	70
св. 0,001 до 0,01 включ.	39	49
св. 0,01 до 0,1 включ.	28	42
св. 0,1 до 0,5 включ.	20	29
Метилпаратион (метафос) от 0,00005 до 0,0001 включ.	67	84
св. 0,0001 до 0,001 включ.	56	70
св. 0,001 до 0,01 включ.	39	49
св. 0,01 до 0,1 включ.	28	42
св. 0,1 до 0,25 включ.	20	29
Металаксил (ридомил) от 0,0001 до 0,001 включ.	53	70
св. 0,001 до 0,01 включ.	42	56
св. 0,01 до 0,1 включ.	39	49
Метолахлор (дуал) от 0,00005 до 0,0001 включ.	59	74
св. 0,0001 до 0,001 включ.	56	70
св. 0,001 до 0,01 включ.	45	56
св. 0,01 до 0,25 включ.	39	49
Метрибузин от 0,00005 до 0,0001 включ.	64	78
св. 0,0001 до 0,001 включ.	56	70
св. 0,001 до 0,01 включ.	50	63
св. 0,01 до 0,25 включ.	45	56

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости), R, %
Оксадиксил (оксихом) от 0,0001 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,05 включ.	56 50 45	70 63 56
Пендиметалин (стомп) от 0,00025 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,1 включ. св. 0,1 до 0,25 включ.	50 39 28	63 49 42
Прометрин от 0,00005 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,1 включ. св. 0,1 до 3,0 включ.	45 28 20	56 42 28
Пропазин от 0,00005 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,1 включ. св. 0,1 до 5,0 включ.	56 45 28 20	70 56 42 28
Рогор (диметоат) от 0,00005 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,1 включ. св. 0,1 до 0,25 включ.	67 39 28 20	80 50 42 29
Семерон (десметрин) от 0,00005 до 0,0001 включ. св. 0,0001 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,25 включ.	67 56 45 39	84 70 56 49
Симазин от 0,00005 до 0,0001 включ. св. 0,0001 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,25 включ.	67 56 39	84 70 49
Флуорохлоридон (рейсер) от 0,0002 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,2 включ.	50 39	64 49

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости), R, %
Фозалон от 0,00005 до 0,0001 включ.	76	91
св. 0,0001 до 0,001 включ.	56	70
св. 0,001 до 0,1 включ.	39	49
св. 0,1 до 0,25 включ.	28	42
Фталофос (фосмет) от 0,00005 до 0,001 включ.	56	70
св. 0,001 до 0,01 включ.	45	56
св. 0,01 до 0,1 включ.	28	42
св. 0,1 до 1,0 включ.	25	35
св. 1,0 до 2,5 включ.	17	24
Природные и сточные воды		
Атразин от 0,00025 до 0,001 включ.	56	70
св. 0,001 до 0,01 включ.	45	56
св. 0,01 до 0,1 включ.	28	42
св. 0,1 до 2,5 включ.	20	28
Малатион (карбофос) от 0,00025 до 0,001 включ.	56	70
св. 0,001 до 0,01 включ.	45	56
св. 0,01 до 0,5 включ.	28	42
Металаксил (ридомил) от 0,0005 до 0,001 включ.	56	70
св. 0,001 до 0,01 включ.	45	56
св. 0,01 до 0,1 включ.	39	49
Метилпаратион (метафос) от 0,00025 до 0,001 включ.	56	70
св. 0,001 до 0,01 включ.	45	56
св. 0,01 до 0,25 включ.	28	42
Метолахлор (дуал) от 0,0001 до 0,001 включ.	56	70
св. 0,001 до 0,01 включ.	45	56
св. 0,01 до 0,25 включ.	39	49
Метрибузин от 0,00025 до 0,001 включ.	56	70
св. 0,001 до 0,01 включ.	50	63
св. 0,01 до 0,25 включ.	45	56

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости), R, %
Оксадиксил (оксихом) от 0,0005 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,05 включ.	56 50 45	70 63 56
Пендиметалин (стомп) от 0,00125 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,1 включ. св. 0,1 до 0,25 включ.	50 39 28	63 49 42
Прометрин от 0,00025 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,1 включ. св. 0,1 до 3,0 включ.	56 45 28 20	70 56 42 28
Пропазин от 0,00025 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,1 включ. св. 0,1 до 5,0 включ.	56 45 28 20	70 56 42 28
Рогор (диметоат) от 0,00025 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,1 включ. св. 0,1 до 0,25 включ.	67 56 45 28	80 70 56 42
Семерон (десметрин) от 0,00025 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,25 включ.	56 45 39	70 56 49
Симазин от 0,00025 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,25 включ.	56 39	70 49
Флурохлоридон (рейсер) от 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,2 включ.	50 39	64 49
Фозалон от 0,00025 до 0,001 включ. св. 0,001 до 0,01 включ. св. 0,01 до 0,25 включ.	56 45 39	70 56 49

Диапазон измерений, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости), R, %
Фталофос (фосмет) от 0,00025 до 0,001 включ.	56	70
св. 0,001 до 0,01 включ.	45	56
св. 0,01 до 0,1 включ.	28	42
св. 0,1 до 2,5 включ.	25	35

15 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

15.1 В случае регулярного выполнения анализа по методике рекомендуется проводить контроль стабильности результатов измерений путем контроля среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (часть 6). Образец для контроля готовят с использованием СО или веществ гарантированной чистоты и дистиллированной воды. Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

15.2 Оперативный контроль точности результатов измерений рекомендуется проводить с каждой серией проб, если анализ по методике выполняется эпизодически, а также при возникновении необходимости подтверждения результатов измерений отдельных проб (при получении нестандартного результата измерений, результата, превышающего ПДК и т.п.).

В качестве образцов для контроля используют образцы, приготовленные с использованием СО или веществ гарантированной чистоты и дистиллированной воды.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры (K_{ki}) с нормативом контроля (K).

Результат контрольной процедуры K_{ki} рассчитывают по формуле

$$K_{ki} = |X_i - C_i|, \quad (8)$$

где

X_i – результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого i -го вещества в образце для контроля, мг/дм³;

C_i – заданное значение массовой концентрации определяемого i -го вещества в образце для контроля, мг/дм³.

Норматив контроля K_i рассчитывают по формуле

$$K_i = \Delta_{ли}, \quad (9)$$

где $\Delta_{ли}$ – характеристика абсолютной погрешности заданного значения определяемого i -го вещества в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики.

Примечание – Допускается $\Delta_{ли}$ рассчитывать по формуле

$$\Delta_{ли} = 0,84 \cdot \Delta_i, \quad (10)$$

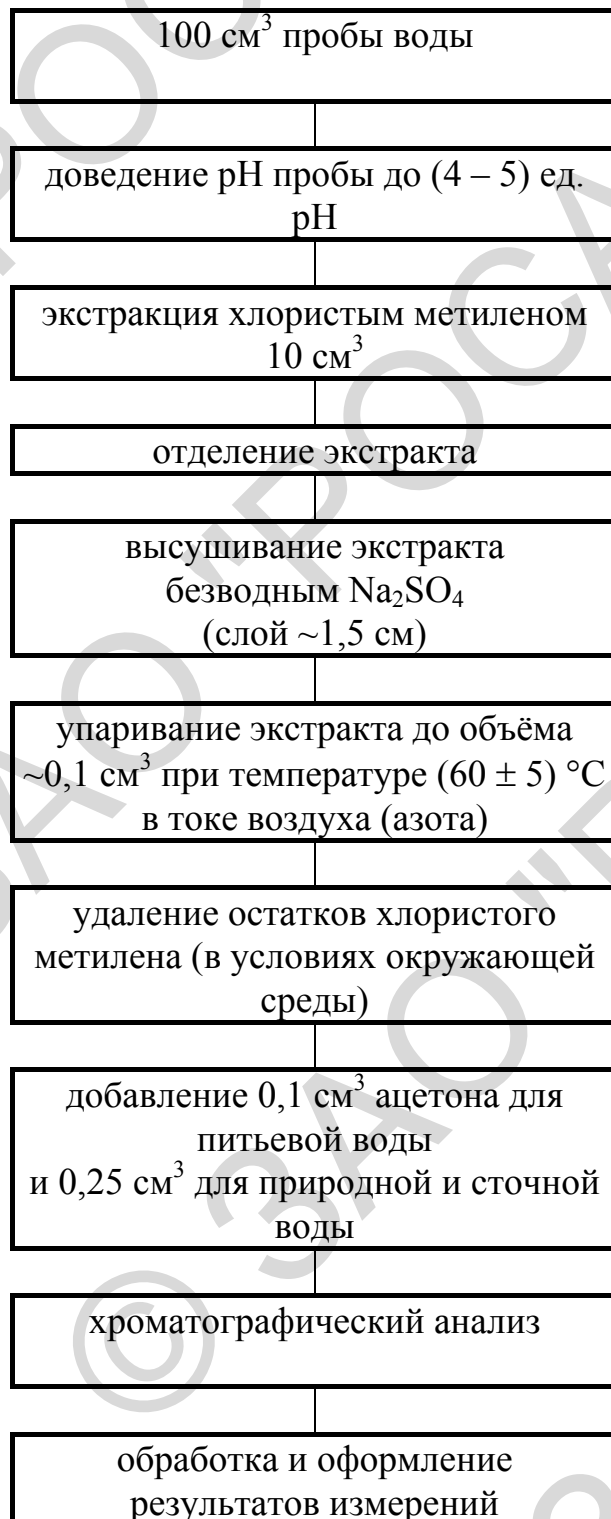
где Δ_i – приписанная характеристика абсолютной погрешности методики измерений, рассчитанная по формуле (5) для заданного значения массовой концентрации определяемого i -го вещества в образце для контроля, мг/дм³.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_{ки} \leq K_i. \quad (11)$$

При невыполнении условия контроль повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

**БЛОК-СХЕМА ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА ВОДЫ ПРИ
ОПРЕДЕЛЕНИИ АЗОТ- И ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ**

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

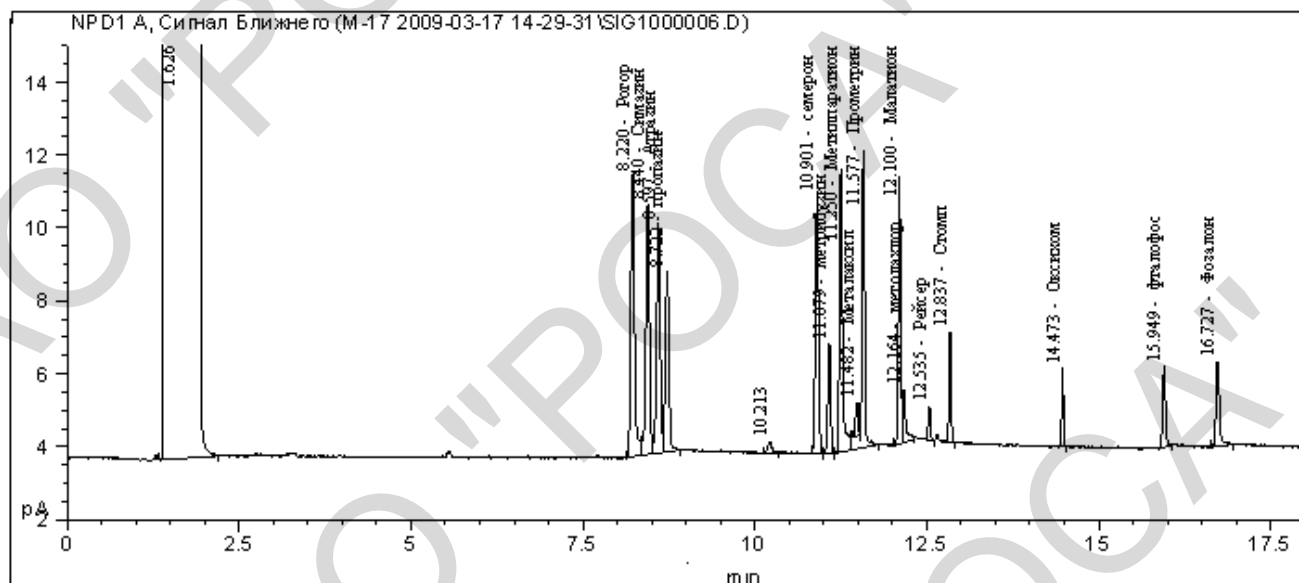


Рис. Б1 Пример хроматограммы градуировочного раствора АФОП с массовой концентрацией $0,00025 \text{ мг/см}^3$, полученной на капиллярной колонке DB-5MS

Время удерживания, мин	Название соединения
8.220	Рогор
8.440	Симазин
8.597	Атразин
8.755	Пропазин
10.901	Семерон
11.079	Метрибузин
11.250	Метилпаратион
11.484	Металаксил
11.577	Прометрин
12.100	Малатион
12.164	Метолахлор
12.535	Рейсер
12.837	Стомп
14.473	Оксихом
15.949	Фталофос
16.727	Фозалон