Изображение государственного Герба Республики Казахстан

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**Качество почвы**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СЕЛЕКТИВНЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ (ГХ-МС) И ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ С ЭЛЕКТРОННЫМ ЗАХВАТОМ (ГХ-ДЭЗ)**

**СТ РК ISO 23646–20\_\_**

*(ISO 23646:2022 Soil quality – Determination of organochlorine pesticides by gas chromatography with mass selective detection (GC-MS) and gas chromatography with electron­capture detection (GC-ECD), IDT)*

*Настоящий проект стандарта не подлежит*

*применению до его утверждения*

**Комитет технического регулирования и метрологии**

**Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан**

**(Госстандарт)**

**Астана**

**Предисловие**

1. **ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН** Товариществом с ограниченной ответственностью «Kazakhstan Business Solution»
2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан от \_\_\_\_\_\_\_\_\_ № \_\_\_\_\_\_\_\_
3. Настоящий стандарт идентичен международному стандарту *ISO 23646:2022 Soil quality – Determination of organochlorine pesticides by gas chromatography with mass selective detection (GC-MS) and gas chromatography with electron­capture detection (GC-ECD*) (Качество почвы. Определение содержания хлорорганических пестицидов методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (ГХ-МС) и газовой хроматографии с детектированием с электронным захватом (ГХ-ДЭЗ))

Международный стандарт разработан Подкомитетом 3 «Химические и физические характеристики» Техническим комитетом ISO/TC 190 «Качество почвы»

Перевод с английского языка (en).

Официальный экземпляр международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий национальный стандарт и на которые даны ссылки, имеется в Едином государственном фонде нормативных технических документов

Официальной версией является текст на государственном и русском языке

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылочные международные стандарты, международные документы актуализированы

Степень соответствия – идентичная (IDT).

1. **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном каталоге «Документы по стандартизации», а текст изменений и поправок – в периодически издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в периодически издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты»*

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан

**Содержание**

[Введение IV](#_Toc196314526)

[1 Область применения 1](#_Toc196314527)

[2 Нормативные ссылки 2](#_Toc196314528)

[3 Термины и определения 3](#_Toc196314529)

[4 Сущность метода 4](#_Toc196314530)

[5 Влияющие факторы 4](#_Toc196314531)

[5.1 Влияющие факторы при отборе проб и экстракции 4](#_Toc196314532)

[5.2 Влияющие факторы при газовой хроматографии 4](#_Toc196314533)

[6 Требования безопасности 5](#_Toc196314534)

[7 Реактивы 5](#_Toc196314535)

[7.1 Общие требования 5](#_Toc196314536)

[7.2 Реактивы для экстракции 5](#_Toc196314537)

[7.3 Реактивы для очистки экстракта 5](#_Toc196314538)

[7.4 Реактивы для газовой хроматографии 6](#_Toc196314539)

[7.5 Стандарты 7](#_Toc196314540)

[7.6 Приготовление стандартных растворов 9](#_Toc196314541)

[8 Оборудование 10](#_Toc196314542)

[8.1 Оборудование для экстракции и очистки 10](#_Toc196314543)

[8.2 Газовый хроматограф 10](#_Toc196314544)

[9 Хранение и подготовка проб 11](#_Toc196314545)

[9.1 Хранение проб 11](#_Toc196314546)

[9.2 Подготовка проб 11](#_Toc196314547)

[10 Проведение определения 11](#_Toc196314548)

[10.1 Контрольный опыт (холостой опыт) 11](#_Toc196314549)

[10.2 Экстракция 12](#_Toc196314550)

[10.3 Концентрирование экстракта 14](#_Toc196314551)

[10.4 Очистка экстракта 14](#_Toc196314552)

[10.5 Добавление инжекционного стандарта 16](#_Toc196314553)

[10.6 Газовая хроматография (ГХ) 16](#_Toc196314554)

[10.7 Масс-спектрометр (МС) 17](#_Toc196314555)

[10.8 Обнаружение с детектированием с электронным захватом (ДЭЗ) 21](#_Toc196314556)

[11 Характеристики воспроизводимости метода 22](#_Toc196314557)

[12 Прецизионность 23](#_Toc196314558)

[13 Протокол испытаний 23](#_Toc196314559)

[Приложение А *(информационное)* Данные о пвторяемости и воспроизводимости 24](#_Toc196314560)

[Приложение В *(информационное)* Стратегия градуировки 27](#_Toc196314561)

[Приложение С *(информационное)* Пример условий измерения с использованием ГХ-МС/МС для ХОП 28](#_Toc196314562)

[Библиография 30](#_Toc196314563)

# Введение

Хлорорганические пестициды (ХОП) представляют собой органические синтетические соединения, широко используемые в различных странах. Основная часть ХОП поступала в окружающую среду в качестве инсектицидов для сельского хозяйства, они также применялись в иных целях, например, в качестве средств для защиты древесины. ХОП отличаются стойкостью, способностью к биоаккумуляции и переносу на большие расстояния по атмосфере с последующим осаждением. Данные соединения присутствуют повсеместно в объектах окружающей среды (воде, почве, донных отложениях и отходах), в связи с чем их содержание подлежит постоянному контролю и мониторингу.

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания хлорорганических пестицидов в почве и донных отложениях. В настоящее время в большинстве лабораторий, проводящих рутинный анализ, определение ХОП в указанных матрицах осуществляется с соблюдением следующих этапов: отбор проб, пробоподготовка, экстракция и очистка с последующим измерением с применением газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) или газовой хроматографии с детектированием с электронным захватом (ГХ-ДЭЗ). Также может применяться метод газовой хроматографии с тандемной масс-спектрометрией (ГХ-МС/МС) (см. приложение C – пример условий измерений методом ГХ-МС/МС для определения ХОП). Описанные аналитические этапы применимы также для определения полихлорированных бифенилов (ПХБ). Для анализа ПХБ предусмотрен отдельный европейский стандарт EN 17322. Несмотря на схожесть методов, различия касаются расширенного перечня этапов очистки для ПХБ.

С учетом различий в свойствах исследуемых матриц и возможного наличия мешающих соединений, в настоящем стандарте не предусмотрена единая унифицированная методика. Возможны различные варианты, особенно на этапе очистки. Допускается применение как масс-спектрометрического, так и детектирование с электронным захватом. Приведены три варианта экстракции и четыре варианта очистки. Для оценки эффективности экстракции и очистки используются внутренние и вводимые стандарты.

Настоящий стандарт может применяться и валидирован для различных типов матриц, указанных в таблице 1 (см. также приложение A с результатами валидации).

**Таблица 1 – Матрицы, для которых методика применима и валидирована**

|  |  |
| --- | --- |
| Матрица | Материалы, использованные для валидации |
| Почва | Песчаная почва, загрязнённая ОХП; почва в районе Берлина |
| Почва, богатая гумусом | Почва, содержащая гумус |
| Смесь почвы | Смесь почвы из района Берлина (Германия) и опорной почвы, не содержащей ПХБ |
| Донные отложения | Результаты валидации по ISO 10382 (WC 102 и WC 106) |

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**Качество почвы**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СЕЛЕКТИВНЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ (ГХ-МС) И ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ С ЭЛЕКТРОННЫМ ЗАХВАТОМ (ГХ-ДЭЗ)**

**Дата введения \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**

Важно – Проведение испытаний в соответствии с настоящим стандартом должно осуществляться персоналом, прошедшим соответствующую подготовку и обладающим необходимой квалификацией.

# Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод количественного определения хлорорганических пестицидов (ХОП) и среднелетучих хлорбензолов в почве и донных отложениях с использованием газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) и газовой хроматографии с детектированием с электронным захватом (ГХ-ДЭЗ).

**Таблица 2 – Вещества, определяемые в настоящем стандарте**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Определяемое вещество | CAS-номер | Химическая формула |
| Альдрин | 309-00-2 | C12H8Cl6 |
| Дильдрин | 60-57-1 | C12H8Cl6О |
| Эндрин | 72-20-8 | C12H8Cl6О |
| Изодрин | 465-73-6 | C12H8Cl6 |
| Телодрин | 297-78-9 | C9H4Cl8О |
| Гептахлор | 76-44-8 | C10H5Cl7 |
| Эпоксид гептахлора (экзо-, цис-изомер) | 1024-57-3 | C10H5Cl7О |
| Эпоксид гептахлора (эндо-, транс-изомер) | 28004-83-9 | C10H5Cl7О |
| α-Эндосульфан | 959-98-8 | C9H6Cl6О3S |
| β-Эндосульфан | 33213-65-9 | C9H6Cl6О3S |
| Сульфат эндосульфана | 1031-07-8 | C9H6Cl6О3S |
| р,р'-ДДЕ (1,1-бис-(4-хлорфенил)-2,2-дихлорэтилен) | 72-55-9 | C14H8Cl4 |
| о,р'-ДДД (1-(2-хлорфенил)-1-(4-хлорфенил)-2,2-дихлорэтан) | 53-19-0 | C14H10Cl4 |
| о,р'-ДДТ (1,1,1-трихлор-2-(2-хлорфенил)-2-(4-хлорфенил)этан) | 789-02-6 | C14H9Cl4 |
| р,р'-ДДД (1,1-дихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этан) | 72-54-8 | C14H10Cl4 |
| о,р'-ДДЕ(2-(2-хлорфенил)-2-(4-хлорфенил)-1,1-дихлорэтен) | 3424-82-6 | C14H8Cl4 |

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

*Проект, редакция 1*

*Продолжение таблицы 2*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Определяемое вещество | CAS-номер | Химическая формула |
| р,р'-ДДТ (1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этан) | 50-29-3 | C14H9Cl4 |
| Метоксихлор | 72-43-5 | C16H15Cl3O2 |
| Гексахлорбензол (ГХБ) | 118-74-1 | C6Cl6 |
| α-ГХЦГ ([гексахлорциклогексан](https://www.multitran.com/m.exe?s=%D0%B3%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D1%85%D0%BB%D0%BE%D1%80%D1%86%D0%B8%D0%BA%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D0%BD&l1=2&l2=1)) | 319-84-6 | C6H6Cl6 |
| β-ГХЦГ ([гексахлорциклогексан](https://www.multitran.com/m.exe?s=%D0%B3%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D1%85%D0%BB%D0%BE%D1%80%D1%86%D0%B8%D0%BA%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D0%BD&l1=2&l2=1)) | 319-85-7 | C6H6Cl6 |
| γ-ГХЦГ ([гексахлорциклогексан](https://www.multitran.com/m.exe?s=%D0%B3%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D1%85%D0%BB%D0%BE%D1%80%D1%86%D0%B8%D0%BA%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D0%BD&l1=2&l2=1)) | 58-89-9 | C6H6Cl6 |
| δ-ГХЦГ ([гексахлорциклогексан](https://www.multitran.com/m.exe?s=%D0%B3%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D1%85%D0%BB%D0%BE%D1%80%D1%86%D0%B8%D0%BA%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D0%BD&l1=2&l2=1)) | 319-86-8 | C6H6Cl6 |
| Гексахлор-1,3-бутадиен | 87-68-3 | C4Cl6 |
| α-Хлордан | 5103-71-9 | C10H6Cl8 |
| γ-Хлордан | 5103-74-2 | C10H6Cl8 |
| 1,2,4-Трихлорбензол | 120-82-1 | C6H3Cl3 |
| 1,2,3-Трихлорбензол | 87-61-6 | C6H3Cl3 |
| 1,3,5-Трихлорбензол | 108-70-3 | C6H3Cl3 |
| 1,2,3,4-Тетрахлорбензол | 634-66-2 | C6H2Cl4 |
| 1,2,3,5-Тетрахлорбензол | 634-90-2 | C6H2Cl4 |
| 1,2,4,5-Тетрахлорбензол | 95-94-3 | C6H2Cl4 |
| Пентахлорбензол | 608-93-5 | C6HCl5 |

Предел обнаружения и предел применения метода зависят от определяемых веществ, массы навески, используемого оборудования, качества реактивов для экстракции и очистки проб.

При соблюдении условий, изложенных в настоящем стандарте, могут быть достигнуты нижние пределы применения от 1 мкг/кг (в пересчёте на сухое вещество) для почв до 10 мкг/кг (в пересчёте на сухое вещество) для донных отложений. Необходимость достижения таких низких пределов применения определяется целями анализа и действующими нормативными значениями.

Свойства почв и донных отложений, а также ожидаемые уровни загрязнения и наличие мешающих веществ могут значительно различаться. Это исключает возможность установления универсальной методики. В связи с этим в настоящем стандарте приведены таблицы принятия решений по выбору процедур сушки, экстракции и очистки. Метод основан на оценке характеристик воспроизводимости, и допускается его модификация при условии соблюдения всех установленных критериев.

Метод может применяться для анализа других хлорсодержащих соединений, не указанных в области применения, при условии проведения соответствующей валидации в лаборатории.

Примечание – Данные валидации приведены в приложении A. Настоящий стандарт валидирован только для α-ГХЦГ, β-ГХЦГ, γ-ГХЦГ, δ-ГХЦГ, о,р'-ДДЕ, р,р'-ДДЕ, о,р'-ДДД, р,р'-ДДД, о,р'-ДДТ и р,р'-ДДТ. Для донных отложений представлены данные, полученные с использованием ДЭЗ. Сопоставимость результатов, полученных с применением ДЭЗ и МС, была подтверждена на дополнительных матрицах.

# Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для датированных ссылок применяют указанное издание ссылочного документа, для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения):

ISO 5667-15:2009 Water quality – Sampling – Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples (Качество воды. Отбор проб. Часть 15. Руководство по консервации и обработке проб осадка и отложений).

ISO 8466-1:2021 Water quality – Calibration and evaluation of analytical methods – Part 1: Linear calibration function (Качество воды. Калибровка и оценка аналитических методов. Часть 1. Линейная калибровочная функция).

ISO 11465:1993 Soil quality – Determination of dry matter and water content on a mass basis – Gravimetric method (Качество почвы. Определение содержания сухих веществ и воды по массе. Гравиметрический метод).

ISO 14507:2003 Soil quality – Pretreatment of samples for determination of organic contaminants (Качество почвы. Подготовка образцов к определению содержания органических загрязняющих веществ).

ISO 18512:2007 Soil quality – Guidance on long and short term storage of soil samples (Качество почвы. Руководство по длительному и краткосрочному хранению проб почвы).

ISO 22892:2006 Soil quality – Guidelines for the identification of target compounds by gas chromatography and mass spectrometry (Качество почвы. Руководящие указания по идентификации установленных соединений методом газовой хроматографии и масс-спектрометрии).

EN 16179:2012 Sludge, treated biowaste and soil – Guidance for sample pretreatment (Отстой, обработанные биоотходы и почва. Руководство по предварительной обработке проб).

# Термины и определения

В настоящем стандарте применяются следующие термины с соответствующими определениями:

ISO и IEC ведут терминологические базы данных для использования в области стандартизации по следующим ссылкам:

* онлайн-платформа просмотра ISO: доступна по адресу <http://www.iso.org/obp>;
* электропедия IEC: доступна по адресу <http://www.electropedia.org/>.

**3.1 Градуировочный стандарт** (calibration standard) Раствор хлорорганических пестицидов, приготовленный из вторичных стандартов и/или стандартных растворов исходных веществ ХОП, используемый для градуировки отклика прибора в зависимости от концентрации определяемых компонентов.

**3.2 Внутренний стандарт** (internal standard): Меченый хлорорганический пестицид или другой ХОП, отсутствующий в образце, добавляемый перед экстракцией и используемый для количественного определения содержания ОХП.

**3.3 Экстракционный стандарт** (extraction standard): Химическое вещество, используемое исключительно для оценки эффективности экстракции, не применяемое для количественного анализа.

**3.4 Инжекционный стандарт** (injection standard): Меченый хлорорганический пестицид (ХОП) или другой ХОП, добавляемый в экстракт перед инжекцией в газовый хроматограф, используемый для контроля стабильности отклика прибора и восстановления внутренних стандартов (см. 3.2).

**3.5 Контрольный стандарт** (performance standard): Калибровочный раствор, содержащий внутренний, экстракционный и инжекционный стандарты (см. 3.4) в тех же концентрациях, что и в анализируемых пробах, используемый для контроля критериев воспроизводимости (см. 3.6).

**3.6 Критерий воспроизводимости** (performance criterion): Значение восстановления стандартов, характеризующее способность аналитического метода или его отдельных этапов обеспечивать требуемые характеристики.

# Сущность метода

С учётом различий в составе исследуемых проб (матриц) допускается применение различных вариантов процедур (модулей) на каждом этапе анализа. Выбор конкретных модулей определяется типом пробы и подтверждается соответствием критериям воспроизводимости, установленным в настоящем стандарте.

Применение меченых стандартов (внутренних стандартов) позволяет проводить комплексный контроль эффективности совокупности этапов анализа. Их использование не всегда обеспечивает корректную оценку эффективности экстракции собственно исследуемых ХОП, связанных с матрицей.

После пробоподготовки исследуемую пробу экстрагируют подходящим растворителем или смесью растворителей. Полученный экстракт концентрируют путём упаривания. При необходимости проводят очистку с целью удаления мешающих соединений.

Очистка экстракта должна выполняться с использованием метода, подходящего для конкретной матрицы. Анализ проводят методом газовой хроматографии. Разделение компонентов осуществляется на капиллярной колонке с неподвижной фазой низкой полярности. Детектирование проводят с использованием масс-спектрометрического детектора (ГХ-МС) или детектированием с электронным захватом (ГХ-ДЭЗ). Допускается применение ГХ-МС/МС при соблюдении требований по характеристикам воспроизводимости (см. 10.7.5) и метрологическим характеристикам (см. раздел 11).

Идентификацию и количественное определение ХОП проводят по сравнению относительных времён удерживания и относительных высот (или площадей) пиков с соответствующими параметрами внутренних стандартов. Эффективность метода зависит от состава исследуемой матрицы.

# Влияющие факторы

# Влияющие факторы при отборе проб и экстракции

Для отбора проб следует использовать контейнеры из материалов, не взаимодействующих с пробой в течение времени контакта, предпочтительно из стали, алюминия или стекла. Не допускается использование пластиковых и органических материалов при отборе, хранении проб и экстракции. Пробы необходимо предохранять от прямого солнечного света и длительного освещения.

При хранении проб возможно снижение содержания ХОП за счёт их адсорбции на стенках контейнеров. Степень потерь зависит от времени хранения.

# Влияющие факторы при газовой хроматографии

Соединения, элюирующиеся одновременно с определяемыми ХОП, могут вызывать мешающие эффекты. Данные эффекты могут привести к неполному разделению сигналов и, в зависимости от их интенсивности, повлиять на точность и воспроизводимость результатов анализа. Перекрытие пиков делает интерпретацию результатов невозможной. Асимметричные пики и пики, превышающие по ширине соответствующие пики стандартных веществ, свидетельствуют о наличии мешающих соединений.

В зависимости от используемой неподвижной фазы возможно неполное разделение некоторых изомеров (например, 1,2,4,5- и 1,2,3,5-тетрахлорбензола). В таких случаях положительный результат следует выражать как сумму обоих изомеров либо использовать иную неподвижную фазу, обеспечивающую разделение и, соответственно, возможность количественного определения каждого из изомеров.

# Требования безопасности

Некоторые ХОП являются токсичными веществами и должны использоваться с особой осторожностью. Необходимо избегать контакта с твёрдыми веществами, экстрактами и растворами стандартов ХОП. Настоятельно рекомендуется, чтобы растворы стандартов готовились централизованно в специализированных лабораториях или приобретались у сертифицированных поставщиков.

Растворы в органических растворителях и пробы, содержащие ХОП, должны утилизироваться в соответствии с требованиями, установленными для токсичных отходов.

При работе с гексаном необходимо соблюдать меры предосторожности ввиду его нейротоксического действия.

Следует принимать меры предосторожности в отношении всех опасных факторов, связанных с выполнением методики.

# Реактивы

# Общие требования

Все используемые реактивы должны быть признанного аналитического класса. Чистоту реактивов проверяют с помощью холостого анализа согласно 10.1. Значения холостого сигнала не должны превышать 50 % от наименьшего предела количественного определения.

# Реактивы для экстракции

7.2.1 Ацетон (2-пропанон), (CH3)2CO.

7.2.2 н-гептан, C7H16.

7.2.3 Петролейный эфир, температура кипения от 40 °C до 60 °C.

7.2.4 Гексаноподобные растворители, температура кипения от 30 °C до 89 °C.

7.2.5 Безводный сульфат натрия, Na2SO4 (хранить в герметично закрытой посуде).

7.2.6 Дистиллированная или эквивалентная вода.

7.2.7 Безводный хлорид натрия, NaCl.

7.2.8 Удерживающее вещество: неполярный органический растворитель с высокой температурой кипения, например, октан, нонан.

# Реактивы для очистки экстракта

7.3.1 Метод A: очистка с использованием оксида алюминия

7.3.1.1 Оксид алюминия, Al2O3

Основной или нейтральный, удельная поверхность 200 м2/г, активность Super I по [6];

7.3.1.2 Деактивированный оксид алюминия

Деактивирован с добавлением примерно 10 % воды.

К 90 г оксида алюминия добавляют около 10 г воды, тщательно перемешивают до исчезновения комков, выдерживают около 16 ч в герметично закрытом состоянии. Используют не более 2 недель.

Примечание – Активность зависит от содержания воды, может потребоваться корректировка.

7.3.2 Метод B: очистка с использованием силикагеля 60

7.3.2.1 Силикагель 60, размер частиц от 63 до 200 мкм.

7.3.2.2 Силикагель 60, массовая доля воды w(H2O) = 10 %.

Прокаливают силикагель при 450 °C не менее 3 ч, охлаждают в эксикаторе с перхлоратом магния или другим влагопоглотителем, затем перед использованием прокаливают при 130 °C в течение не менее 5 ч, охлаждают, добавляют 10 % воды, интенсивно встряхивают вручную 5 мин и затем в течение 2 ч в шейкере. Хранят в герметичной ёмкости не более 2 недель.

7.3.3 Метод C: гель-проникающая хроматография (ГПХ)

7.3.3.1 Биошарики Bio-Beads®[[1]](#footnote-1)1) S-X3.

7.3.3.2 Этилацетат, C4H8O2.

7.3.3.3 Циклогексан, C6H12.

Подготовка ГПХ:

* в коническую колбу вместимостью 500 см3 помещают 50 г Bio-Beads® S-X3 и добавляют 300 см3 элюирующей смеси (в объемном отношении 1:1 циклогексан:этилацетат), дают разбухнуть;
* после перемешивания плотно закрывают и выдерживают 24 ч;
* переливают суспензию в колонку для ГПХ;
* через 3 суток уплотняют слой геля до высоты 35 см;
* затем пропускают 2 дм3 элюирующей смеси со скоростью 5 см3/мин, повторно уплотнив гель до 33 см.

7.3.4 Метод D: очистка с использованием Florisil®[[2]](#footnote-2)2)

7.3.4.1 Florisil®, прокаленный при 600 °C в течение 2 ч, размер частиц от 150 до 750 мкм.

7.3.4.2 Изооктан, C8H18.

7.3.4.3 Толуол, C7H8.

7.3.4.4 Смесь изооктана и толуола 95/5 (по объёму);

7.3.4.5 Диэтиловый эфир, C4H10O.

# Реактивы для газовой хроматографии

Газы для работы с ГХ-ДЭЗ или ГХ-МС должны быть высокой степени чистоты и соответствовать требованиям производителей оборудования.

# Стандарты

**7.5.1 Общие требования**

Растворители для приготовления стандартных растворов не должны содержать ХОП. Допускается использование гексана, циклогексана, изогексана и аналогичных гексаноподобных растворителей. Стабильность стандартов должна регулярно проверяться.

**7.5.2 Градуировочные стандарты**

Градуировочные стандарты должны содержать целевые соединения, указанные в таблице 2.

**7.5.3 Внутренние, экстракционные и инжекционные стандарты**

7.5.3.1 Общие положения

В качестве внутренних, экстракционных и инжекционных стандартов выбирают вещества, физико-химические свойства которых (например, характеристики экстракции, время удерживания) аналогичны свойствам определяемых соединений.

Выбор числа внутренних и экстракционных стандартов зависит от применяемой стратегии калибровки. Возможны три варианта (см. приложение B):

1. анализ ХОП без предварительной информации о пробе:
2. внутренний стандарт добавляют к пробе до экстракции и используют для количественного анализа;
3. в качестве внутренних стандартов следует использовать не менее трёх ХОП, охватывающих весь хроматографический профиль;
4. при необходимости добавляют инжекционный стандарт в экстракт перед вводом в хроматограф;
5. высокие ожидаемые концентрации ХОП:
6. при анализе сильно загрязнённых проб часто используется аликвота экстракта для последующей очистки, что делает использование меченых стандартов дорогостоящим. В таких случаях экстракционные и внутренние стандарты вводят в два этапа:
7. этап 1: экстракционный стандарт добавляют к пробе до экстракции. Эффективность экстракции оценивают путём сравнения с контрольным стандартом;
8. этап 2: после экстракции внутренние стандарты добавляют в аликвоту экстракта. Внутренние стандарты используют для количественного анализ;
9. при необходимости добавляют инжекционный стандарт в измерительный раствор перед вводом.
10. подтверждение отсутствия ХОП:
11. экстракционный стандарт добавляют к пробе до экстракции. Эффективность экстракции оценивают путём сравнения с контрольным стандартом;
12. при необходимости добавляют инжекционный стандарт в экстракт перед вводом;
13. в качестве экстракционного стандарта следует использовать не менее одного ХОП с аналогичной чувствительностью к процедуре экстракции.

Перечень веществ, рекомендуемых в качестве внутренних, экстракционных и инжекционных стандартов, приведён ниже.

Для идентификации с использованием масс-спектрометрии рекомендуется использовать меченые ХОП.

В качестве инжекционных стандартов могут использоваться другие ХОП или аналогичные соединения, например ПХБ, отсутствующие в пробе, либо 13C12-меченые ХОП, не применяемые в качестве внутренних стандартов.

7.5.3.2 Меченые аналиты

Для большинства целевых соединений, указанных в таблице 2, доступны коммерчески 13C-меченые аналоги. Также применимы некоторые дейтерированные стандарты:

|  |  |
| --- | --- |
| α-Эндосульфан-d4 | (CAS-RN 203645-57-2) |
| β-Эндосульфан-d4 | (CAS-RN 203716-99-8) |
| р,р'-ДДЭ-d4 или -d8 | (CAS-RN 93952-19-3) |
| о,р'-ДДТ-d4 или -d8 | (CAS-RN 221899-88-3) |
| р,р'-ДДД-d4 или -d8 | (CAS-RN 93952-20-6) |
| о,р'-ДДЭ-d8 | (CAS-RN 1402834-57-4) |
| р,р'-ДДТ-d4 или -d8 | (CAS-RN 93952-18-2) |
| Метоксихлор-d6 | (CAS-RN 106031-79-2) |
| α-ГХЦГ-d6 | (CAS-RN 86194-41-4) |
| γ-ГХЦГ-d6 | (CAS-RN 60556-82-3) |
| 1,2,4-Трихлорбензол-d3 | (CAS-RN 2199-72-6) |
| 1,2,3-Трихлорбензол-d3 | (CAS-RN 3907-98-3) |
| 1,3,5-Трихлорбензол-d3 | (CAS-RN 1198-60-3) |
| 1,2,3,4-Тетрахлорбензол-d2 | (CAS-RN 2199-73-7) |
| 1,2,3,5-Тетрахлорбензол-d2 | (CAS-RN 2199-74-8) |
| 1,2,4,5-Тетрахлорбензол-d2 | (CAS-RN 1198-57-8) |
| ПХБ28-d4 |  |
| ПХБ52-d3 |  |
| ПХБ101-d3 |  |
| Фенантрен-d10 | (CAS-RN 1517-22-2) |

7.5.3.3 Немеченые аналиты

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ПХБ29 | 2,4,5-трихлорбифенил | (CAS-RN 15862-07-4) |
| ПХБ30 | 2,4,6-трихлорбифенил | (CAS-RN 35693-92-6) |
| ПХБ143 | 2,2',3,4,5,6'-гексахлорбифенил | (CAS-RN 68194-15-0) |
| ПХБ155 | 2,2',4,4',6,6'-гексахлорбифенил | (CAS-RN 33979-03-2) |
| ПХБ198 | 2,2',3,3',4,5,5',6-октахлорбифенил | (CAS-RN 68194-17-2) |
| ПХБ207 | 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-нонахлорбифенил | (CAS-RN 52663-79-3) |
| ПХБ209 | 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-декахлорбифенил | (CAS-RN 2051-24-3) |

7.5.3.4 Аналиты для проверки разрешающей способности

При необходимости проверки разрешающей способности колонки газового хроматографа рекомендуется использовать следующие ПХБ:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ПХБ28 | 2,4,4'-трихлорбифенил | (CAS-RN 7012-37-5) |
| ПХБ31 | 2,4',5-трихлорбифенил | (CAS-RN 16606-02-3) |

7.5.3.5 Аналиты для проверки инжекционного узла

Некоторые ХОП (дильдрин, эндрин, р,р'-ДДТ, о,р'-ДДТ, р,р'-ДДД, метоксихлор) подвержены разложению или адсорбции в инжекционном узле. Для оценки состояния инжектора рекомендуется регулярно проводить проверку. Для этого вводят стандартный раствор, содержащий следующие ХОП:

|  |  |
| --- | --- |
| п,п'-ДДТ | (CAS-RN 50-29-3) |
| Эндрин | (CAS-RN 72-20-8) |

Рекомендуется проводить данное испытание для оценки работы колонки ГХ и инертности инжекционного узла. При испытании разложение ДДТ до ДДЭ и ДДД не должно превышать 20 %. Эндрин разлагается с образованием альдегида и кетона эндрина. Разложение также не должно превышать 20 %. Степень разложения рассчитывается по формуле (1):

$\% разложения=\frac{сумма площадей пиков продуктов разложения }{сумма площадей пиков исходного вещества и продуктов разложения}×100$, (1)

Альтернативно в качестве внутренних или инжекционных стандартов могут использоваться 13C12-меченые ХОП.

# Приготовление стандартных растворов

**7.6.1 Приготовление калибровочных стандартных растворов ХОП**

Готовят индивидуальные концентрированные первичные стандартные растворы с массовой концентрацией около 0,4 мг/см3 в н-гептане (см. 7.2.2), взвешивая приблизительно 10 мг каждого из градуировочных стандартов (см. 7.5.2) с точностью до 0,1 мг и растворяя в 25 см³ н-гептана.

Смешивают небольшие количества (от 2 до 10 см3) указанных индивидуальных первичных стандартных растворов с получением смешанного стандартного раствора ХОП.

Предупреждение – В связи с опасными свойствами используемых веществ предпочтительно использовать доступные на рынке (предпочтительно сертифицированные) стандартные растворы или их смеси. Следует избегать контакта с кожей.

Рабочие стандартные растворы должны быть приготовлены в том же растворителе, что и экстракт.

Первичные и разведённые стандартные растворы хранят в тёмном месте при температуре (5 ± 3) °C. При условии отсутствия испарения растворителя растворы стабильны не менее одного года.

Компоненты, содержащиеся в смешанных стандартных растворах, должны разделяться с использованием применяемых колонок и условий газовой хроматографии.

**7.6.2 Приготовление раствора внутреннего стандарта**

Готовят концентрированный первичный раствор внутреннего стандарта, содержащий не менее трёх различных компонентов (см. 7.5.3.2 и 7.5.3.3), с массовой концентрацией около 0,4 мг/см3 в н-гептане (см. 7.2.2), взвешивая приблизительно по 10 мг каждого из выбранных стандартов с точностью до 0,1 мг и растворяя в 25 см3 н-гептана. Из полученного раствора готовят вторичный раствор внутреннего стандарта с такой концентрацией, при которой добавляемое количество обеспечивает пик с измеряемой площадью или высотой на хроматограмме (не менее 10-кратного значения предела обнаружения).

Если используется двухступенчатая процедура ГХ-МС, подготавливают два различных раствора внутреннего стандарта: один – с немаркированными веществами (не менее двух конгенеров), второй – с тремя и более мечеными веществами.

Растворы внутреннего стандарта хранят при температуре (5 ± 3) °C.

7.6.3 Приготовление раствора инжекционного стандарта

Готовят концентрированный первичный раствор инжекционного стандарта, содержащий не менее двух различных компонентов (см. 7.5.3.2 и 7.5.3.3), с массовой концентрацией около 0,4 мг/см³ в соответствующем растворителе. Для этого взвешивают около 10 мг каждого вещества с точностью до 0,1 мг и растворяют в 25 см³ растворителя. Из первичного раствора готовят вторичный с такой концентрацией, при которой добавленное количество обеспечивает появление пика с измеряемой площадью или высотой на хроматограмме (не менее 10-кратного значения предела обнаружения).

Растворы инжекционного стандарта хранят при температуре (5 ± 3) °C.

7.6.4 Приготовление раствора для контроля линейного входа

Для контроля состояния линейного входа подготавливают концентрированный раствор, содержащий p,p′-ДДТ и эндрин (см. 7.5.3.5), с массовой концентрацией около 1 мг/см3 в соответствующем растворителе. Для этого взвешивают по 10 мг каждого вещества с точностью до 0,1 мг и растворяют в 10 см³ растворителя.

Раствор для контроля инжекционного входа хранят при температуре (5 ± 3) °C

# Оборудование

# Оборудование для экстракции и очистки

Используют стандартную лабораторную стеклянную посуду.

Перед применением всю посуду следует тщательно очищать, предпочтительно в посудомоечной машине с применением стандартной процедуры очистки, с последующим ополаскиванием ацетоном и гексаноподобным растворителем.

8.1.1 Бутылки для проб из стекла, нержавеющей стали или алюминия, с притёртыми пробками или завинчивающимися крышками и уплотнением из политетрафторэтилена (ПТФЭ) соответствующего объёма.

8.1.2 Устройство для встряхивания с горизонтальным движением (от 200 до 300 циклов в минуту).

8.1.3 Водяная баня, регулируемая до 100 °C.

8.1.4 Делительные воронки соответствующего объёма.

8.1.5 Конические колбы соответствующего объёма.

8.1.6 Аппарат Сокслета, включающий круглодонную колбу (например, 100 см3), экстрактор и гильзы Сокслета (например, (27 × 100) мм), вертикальный холодильник (например, 300 мм), нагревательное устройство.

8.1.7 Аппарат для экстракции под давлением с экстракционными ячейками и флаконами.

8.1.8 Ультразвуковая ванна с регулируемой температурой.

8.1.9 Испарительные концентраторы Кудерна-Даниша.

Допускается использование других испарителей (например, ротационного), если они обеспечивают эквивалентную эффективность.

8.1.10 Кипелка, стеклянные или фарфоровые бусины.

8.1.11 Кварцевая вата или силиконизированная стекловата.

Предупреждение – При работе с кварцевой ватой возможно образование мелкодисперсных частиц кварца, опасных для здоровья при вдыхании. Работу следует проводить в вытяжном шкафу с применением защитной маски.

8.1.12 Градуированные пробирки вместимостью от 10 до 15 см3 с притёртой пробкой.

8.1.13 Хроматографические колонки из стекла с внутренним диаметром от 5 до 10 мм, длиной, например, 600 мм.

# Газовый хроматограф

**8.2.1 Общие требования**

Газовый хроматограф должен быть оснащён капиллярной колонкой и детектором масс-спектрометрии (МС) или с детектированием с электронным захватом (ДЭЗ) на основе ⁶³Ni.

Примечание – Использование инкапсулированного радиоактивного источника, как в случае ДЭЗ, требует разрешения в соответствии с национальными нормативами.

**8.2.2 Капиллярные колонки**

Колонки должны содержать неподвижную фазу неполярного типа, например, 5 % фенилметилсиликон, нанесённую на капиллярную колонку из плавленого кварца или эквивалентную колонку с химически связанной фазой. Применяются колонки длиной от 25 до 60 м, внутренним диаметром от 0,18 до 0,32 мм и толщиной плёнки от 0,1 до 0,5 мкм.

При необходимости проводят проверку разрешения на ПХБ28 и ПХБ31. Колонка считается пригодной, если разрешающая способность пиков ПХБ28 и ПХБ31 составляет не менее 0,8.

# Хранение и подготовка проб

## Хранение проб

Пробы должны быть проанализированы как можно скорее после отбора.
Пробы влажного осадка или взвешенного вещества следует хранить в соответствии с требованиями ISO 5667-15.

Высушенные пробы допускается хранить в тёмном месте при комнатной температуре в течение не более одного месяца.

Почвенные пробы следует хранить в соответствии с требованиями ISO 18512.

## Подготовка проб

Подготовку проб проводят в соответствии с ISO 14507 и/или EN 16179 (если не указано иное) с целью получения аналитической пробы.

Примечание – EN 16179 охватывает вопросы отбора проб, измельчения и предварительной подготовки проб. ISO 14507 содержит только процедуры подготовки проб.

Предварительная подготовка необходима для снижения влажности, обеспечения извлечения ХОП и повышения однородности пробы.

В зависимости от свойств проб и применяемого экстрагента может потребоваться этап сушки. При необходимости пробу следует высушить на воздухе, в сушильном шкафу при температуре 40 °C или в лиофильной установке. Продолжительность сушки зависит от применяемого метода и характеристик пробы.

Полная сушка обязательна при использовании метода экстракции по Сокслету. Полное высушивание рекомендуется, если необходимо, чтобы проба хранилась в течение длительного периода. Время высушивания зависит от выбранного метода и пробы.

Примечание – Полная сушка может привести к потерям летучих трихлорбензолов.

# Проведение определения

##  Контрольный опыт (холостой опыт)

Проводят холостой опыт с использованием пробы почвы, не содержащей ХОП, в соответствии с выбранным методом (экстракция, очистка), используя те же объёмы реактивов, которые используются для предварительной обработки, экстракции, очистки и анализа пробы. Холостой опыт должен быть выполнен непосредственно перед анализом пробы для подтверждения отсутствия загрязнения. Содержание ХОП в холостом опыте должно составлять менее 50 % от наименьшего предела количественного определения.

##  Экстракция

**10.2.1 Общие положения**

В зависимости от типа матрицы и влажности пробы выбирают соответствующий метод экстракции (см. таблицу 3).

Методы экстракции 1 (см. 10.2.2) и метод экстракции 2 (см. 10.2.3) рекомендуются при необходимости разрушения агрегатов в пробе для доступа к ХОП. В случае влажных проб данные методы применяют для удаления влаги.

Метод экстракции 3 (см. 10.2.4) применяется для сухих проб с высоким содержанием органики.

Допускается использование других методов (например, микроволновая экстракция), если лаборатория может подтвердить эквивалентную эффективность экстракции одному из методов экстракции 1, 2 или 3, приведенных в настоящем стандарте.

Методы, описанные в настоящем стандарте, подходят для проб массой от 2 до 20 г в пересчёте на сухое вещество. Если проба имеет низкую плотность (например, почва, богатая гуминовыми веществами) или проба однородна, в зависимости от ожидаемого содержания ХОП допускается уменьшение массы навески.

Навеску взвешивают с точностью не менее 1 %.

**Таблица 3 – Рекомендуемые методы экстракции**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Состояние влажности анализируемой пробы | Матрица | Экстрагент | Техника экстракции | Метод |
| Сухая | Почва, осадки | Ацетон/растворитель, аналогичный гексану | Агация или ультразвук | Метод 1 (см. 10.2.2) |
| Прессованная жидкостная экстракция (PLE) | Метод 2 (см. 10.2.3) |
| Растворитель, аналогичный гексану | Сокслет | Метод 3(см. 10.2.4) |
| Прессованная жидкостная экстракция (PLE) | Метод 2 (см. 10.2.3) |
| Влажная | Почва, осадки | Ацетон/растворитель, аналогичный гексану | Агация или ультразвук | Метод 1 (см. 10.2.2) |
| Прессованная жидкостная экстракция (PLE) | Метод 2 (см. 10.2.3) |

**10.2.2 Метод экстракции 1 – Агация или ультразвуковая обработка**

Навеску пробы помещают во флакон (см. 8.1.1), добавляют определённый объём раствора внутреннего стандарта (см. 7.6.2) и 50 см3 ацетона (см. 7.2.1). Экстракцию проводят путём встряхивания или ультразвуковой обработки в течение 30 мин для разрушения агрегатов.

Затем добавляют 50 см3 петролейного эфира (см. 7.2.3) или растворителя, аналогичного гексану (см. 7.2.4), и повторно обрабатывают при тех же условиях не менее 1 ч. Используют устройство для встряхивания с горизонтальным движением (см. 8.1.2) и поддерживают движение растворителя в бутылке с образцом как можно дольше (горизонтальное положение).

После отставивания твердых веществ сливают надосадочную жидкость. Промывают твердую фазу 50 см3 петролейного эфира (см. 7.2.3) или растворителя, аналогичного гексану (см. 7.2.4), и снова сливают.

Экстракты собирают в делительную воронку (см. 8.1.4) и удаляют ацетон двукратным встряхиванием с 400 см3 воды (см. 7.2.6).

Высушивают экстракт над безводным сульфатом натрия (см. 7.2.5), промывают натрия петролейным эфиром (см. 7.2.3) или растворителем, аналогичным гексану растворителем (см. 7.2.4), добавляя промывку к экстракту.

Примечание 1 – Использование водопроводной воды допускается для удаления ацетона, поскольку целевые вещества в ней отсутствуют.

При содержании воды до 25 % метод применим без изменений. При большем содержании воды требуется увеличение объёма ацетона, обеспечивая соотношение ацетон:вода не менее 9:1. Соотношение ацетон: растворитель, аналогичный гексану, должно сохраняться на уровне 1:2.

Количество добавленного внутреннего стандарта должно обеспечивать его концентрацию в конечном экстракте в пределах рабочего диапазона. Концентрация отдельных внутренних стандартов в конечном экстракте составляет около 0,1 мкг/см3. Рекомендуется добавление не менее 100 мм3 внутреннего стандарта для полного смачивания образца.

Примечание 2 – При высоком содержании органических веществ может потребоваться увеличение времени экстракции.

**10.2.3 Метод экстракции 2 – Прессованная жидкостная экстракция (PLE)**

Аппарат (см. 8.1.7) подготавливают согласно инструкции производителя. Объём ячейки PLE выбирают исходя из предполагаемого уровня загрязнения и массы навески.
На дно ячейки помещают целлюлозный фильтр, затем засыпают навеску или её смесь с диатомитом или морским песком. Добавляют раствор внутреннего стандарта (см. 7.6.2). При необходимости добавляют диатомит или песок до заполнения ячейки.
Ячейку герметично закрывают и проводят экстракцию согласно инструкции. Растворитель подбирают в зависимости от влажности: либо растворитель, аналогичный гексану (см. 7.2.4), либо его смесь с ацетоном (см. 7.2.1).

Пример условий для PLE:

* температура: 100 °C;
* статическая фаза: 10 мин;
* количество циклов: 2;
* промывка: 100 %.

По завершении экстракции измеряют или доводят объём экстракта до установленного значения.

**10.2.4 Метод экстракции 3 – Сокслет**

Высушенную пробу помещают в экстракционную вставку (см. 8.1.6). Добавляют раствор внутреннего стандарта (см. 7.6.2) и около 70 см3 растворителя (см. 7.2.4) в колбу.
Экстракцию проводят на аппарате Сокслета (см. с8.1.6), продолжительность должна составлять не менее 100 циклов.

При гигроскопичности пробы в неё добавляют сульфат натрия для получения сыпучего материала.

## Концентрирование экстракта

В экстракт добавляют кипелку (см. 8.1.10) и упаривают до объёма примерно 10 см3 на концентраторе (см. 8.1.9). Переносят в градуированную пробирку (см. 8.1.12) и доводят объём до 1 см3 при комнатной температуре под потоком азота или инертного газа.
Фиксируют конечный объём.

При высоких концентрациях целевых веществ или использовании инжекции большого объёма концентрирование может не потребоваться.

При сильном загрязнении берут аликвоту на дальнейшую очистку. Фиксируют долю *f* экстракта, направленного на очистку. При использовании немеченных веществ в качестве внутренних стандартов в пробу добавляют раствор внутреннего стандарта (см. 7.6.2).

Внимание – Не допускается полное выпаривание экстракта, чтобы избежать потерь наиболее летучих ХОП. Рекомендуется добавление небольшого количества (одной капли) удерживающего вещества (см. 7.2.8).

## Очистка экстракта

**10.4.1 Общие положения**

Очистку проводят в случаях, когда в экстракте присутствуют соединения, мешающие определению целевых ХОП на газовой хроматограмме или влияющие на работу ГХ (например, загрязнение хроматографической системы). Если мешающие вещества отсутствуют или присутствуют в незначительном количестве, очистка не требуется.
Для выбора метода очистки в зависимости от целевых веществ и подлежащих удалению примесей следует использовать таблицу 4. Если необходимо удалить полярные соединения, следует проявлять особую осторожность при извлечении полярных ХОП.

Допускается использование альтернативных процедур очистки, при условии, что они обеспечивают удаление мешающих пиков и выход анализируемых соединений (включая внутренние стандарты) составляет не менее 80 %.

**Таблица 4 – Методы очистки**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Метод | Очистка | Для удаления | Примечания |
| Очистка А | Оксид алюминия | Полярные соединения | Необходимо следить за тем, чтобы содержание воды оставалось постоянным |
| Очистка B | Силкикагель | Полярные соединения |  |
| Очистка C | Проницаемость геля | Высокомолекулярные соединения, липиды |  |
| Очистка D | Florisil® | Полярные соединения |  |

Экстракт, полученный согласно 10.3, количественно переносят в систему очистки. Допускается использование аликвоты экстракта.

**10.4.2 Очистка A – на оксиде алюминия**

Готовят адсорбционную колонку: в хроматографическую колонку (см. 8.1.13) помещают пробку из кварцевой ваты (см. 8.1.11), насыпают (2,0 ± 0,1) г оксида алюминия (см. 7.3.1.1) в сухом виде.

Экстракт наносят на сухую адсорбционную колонку. Пробирку дважды промывают 1 см3 петролейного эфира (см. 7.2.3) или растворителя, аналогичного гексану (см. 7.2.4), промывки количественно переносят в колонку при помощи той же пипетки сразу после опускания уровня жидкости до верха сорбента. Колонку элюируют примерно 20 см3 петролейного эфира или растворителя, аналогичного гексану. Соберают весь элюат.

В элюат добавляют удерживающее вещество (см. 7.2.8) и упаривают до требуемого объёма (см. 10.3).

При использовании новой партии оксида алюминия предварительно определяют объём растворителя, необходимый для полного элюирования ХОП, с использованием стандартного раствора ХОП.

Примечание – В качестве альтернативы можно использовать имеющиеся в продаже одноразовые картриджи из оксида алюминия, если они окажутся подходящими. Колонка подходит, если производительность метода соответствует 10.7.5 и 10.8.6.

**10.4.3 Очистка B – на силикагеле**

В хроматографическую колонку (см. 8.1.13) помещают стеклянную вату (см. 8.1.11), затем – 10 г силикагеля (см. 7.3.2.2). При необходимости добавляют слой сульфата натрия (см. 7.2.5). Колонку кондиционируют 20 см3 петролейного эфира (см. 7.2.3) или растворителем, аналогичным гексану (7.2.4). Экстракт наносят на колонку при снижении уровня растворителя до 0,5 см над сорбентом.

Элюирование проводят с использованием 10 см3 петролейного эфира или растворителя, аналогичного гексану. В элюат добавляют удерживающее вещество )см. 7.2.8) и упаривают до требуемого объёма (см. 10.3).

10.4.4 Очистка C – гель-проникающая хроматография (ГПХ)

Экстракт упаривают под струёй азота, остаток растворяют в 5 см3 смеси растворителей (ацетат этил (см. 7.3.3.2):циклогексан (см. 7.3.3.3) – 1:1). Раствор помещают в колонку ГПХ с наполнителем Bio-Beads® (см. 7.3.3.1).

Для элюирования используется смесь растворителей для ГПХ.

Настройка ГПХ-системы:

* скорость потока: 5 см3/мин;
* объём петли для пробы: 5 см3;
* фракции: 120 см3 (24 мин), 155 см3 (31 мин), 20 см3 (4 мин).

Объемы элюирования первой фракции, элюата и последней фракции следует считать рекомендуемыми значениями и регулярно проверять с помощью многокомпонентного стандартного раствора ХОП.

В элюат добавляют удерживающее вещество (см. 7.2.8) и упаривают до нужного объёма (см. 10.3).

Примечание – При длительном использовании гель-проникающей колонки возможен сдвиг объёма собираемой фракции, что приводит к снижению выхода внутренних стандартов. В таком случае требуется корректировка объёма пробы.

**10.4.5 Очистка D – на сорбенте Florisil®**

В хроматографическую колонку (см. 8.1.13) помещают стеклянную вату, 5 мм слоя сульфата натрия (см 7.2.5) и 1,5 г Florisil® (см. 7.3.4.1), сверху – ещё один слой сульфата натрия (5 мм), фиксируют стекловатой (см. 8.1.11). Колонку промывают примерно 50 см3 изооктана (см. 7.3.4.2). Экстракт наносят на колонку, пробирку дважды промывают 1 см3 смеси изооктан/толуол (95/5, объёмная доля) (см. 7.3.4.4) и промывки переносят на колонку. Далее проводят элюирование 7 см3 смеси изооктан/толуол, затем 10 см3 смеси растворителя, аналогичного гексану (см.7.2.4) и диэтилового эфира (см. 7.3.4.5) (90/10, объёмная доля). К элюату добавляют одну каплю удерживающего вещества (см. 7.2.8) и упаривают до требуемого объёма (см. 10.3).

Допускается использование имеющихся в продаже SPE-картриджей на основе Florisil®, при условии соответствия требованиям по качеству очистки.

## Добавление инжекционного стандарта

Если необходимо добавить инжекционный стандарт, следует внести соответствующее количество инжекционного стандарта (см. 7.6.3) в экстракт, полученный после очистки. Количество добавляемого инжекционного стандарта должно соответствовать концентрации градуировочного стандарта. Зарегистрировать конечный объем, *V*.

## Газовая хроматография (ГХ)

**10.6.1 Общие положения**

Для проведения анализа может быть использован газовый хроматограф с детектированием с электронным захватом (ГХ-ДЭЗ) или масс-селективным детектором (ГХ-МС). В общем случае рекомендуется применение масс-спектрометрии. Для обоих типов детекторов количественный анализ следует проводить методом внутреннего стандарта.​

Некоторые ХОП являются термолабильными и склонны к адсорбции на поверхности вкладыша для иинъекций. В связи с этим рекомендуется использование ввода пробы с программированием температурой испарения (PTV). Необходимо регулярно проверять состояние инжекционной системы с использованием контрольных графиков.

​**10.6.2 Настройка газового хроматографа​**

Газовый хроматограф (см. 8.2) следует настроить таким образом, чтобы обеспечить достаточное разделение ХОП в соответствии с требованиями, изложенными в 5.2. Оптимизацию параметров газового хроматографа рекомендуется начинать, например, со следующих условий:

Колонка: капиллярная колонка (см. 8.2.2).​

Программа температур термостата колонки: 60 °C (удержание 2 мин); повышение температуры со скоростью 30 °C/мин до 120 °C; затем со скоростью 5 °C/мин до 300 °C; удержание при 300 °C в течение 15 мин.​

Температура ввода пробы: 260 °C или PTV: 40 °C (удержание 0,1 мин); повышение температуры со скоростью 300 °C/мин до 250 °C; удержание при 250 °C в течение 5 мин.​

Ввод пробы: без деления потока: объём вводимой пробы – 1 мм3; поддержка закрытия деления потока в течение 1,8 мин.​[В](https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293832/4293832579.htm?utm_source=chatgpt.com)

Газ-носитель: гелий с расходом от 0,8 до 1,0 см3/мин.

## Масс-спектрометр (МС)

**10.7.1 Условия масс-спектрометрии**

Настройку масс-спектрометра следует проводить в соответствии с инструкциями производителя. Хроматограммы регистрируют в режиме полного сканирования или в режиме контроля/регистрации заданных ионов (SIM/SIR). Ионы, которые необходимо выбрать, приведены в таблице 5. Для каждого целевого соединения выбирают два иона из изотопного кластера хлора (молекулярного иона) и один специфический фрагментный ион.​

**Таблица 5 – Диагностические ионы для ХОП, используемые при детектировании методом МС**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Соединение | Диагностический ион 1 *m/z* | Диагностический ион 2 *m/z* | Диагностический ион 3 *m/z* |
| Альдрин | 263 | 265 | 261 |
| Дильдрин | 263 | 345 | 381 |
| Эндрин | 263 | 261 | 265 |
| Изодрин | 263 | 227 | 193 |
| Телодрин | 311 | 206 | 240 |
| Гептахлор | 100 | 65 | 272 |
| Эпоксид гептахлора (экзо-, цис-изомер) | 253 | 183 | 289 |
| Эпоксид гептахлора (эндо-, транс-изомер) | 253 | 81 | 263 |
| α-Эндосульфан | 195 | 159 | 265 |
| β-Эндосульфан | 195 | 241 | 159 |
| Сульфат эндосульфана | 387 | 389 | 253 |
| р,р'-ДДЕ  | 246 | 318 | 176 |
| о,р'-ДДД  | 235 | 165 | 199 |
| о,р'-ДДТ  | 235 | 165 | 199 |
| р,р'-ДДД  | 235 | 165 | 199 |
| о,р'-ДДЕ | 246 | 318 | 176 |
| р,р'-ДДТ  | 235 | 165 | 199 |
| Метоксихлор | 227 | 228 | 274 |
| ГХБ | 284 | 286 | 282 |
| α-ГХЦГ  | 181 | 219 | 109 |
| β-ГХЦГ  | 181 | 219 | 109 |
| γ-ГХЦГ  | 181 | 219 | 109 |
| δ-ГХЦГ  | 109 | 219 | 183 |
| Гексахлор-1,3-бутадиен | 225 | 260 | 190 |
| α-Хлордан | 373 | 375 | 377 |
| γ-Хлордан | 373 | 375 | 377 |
| 1,2,4-Трихлорбензол | 180 | 182 | 145 |
| 1,2,3-Трихлорбензол | 180 | 182 | 145 |
| 1,3,5-Трихлорбензол | 180 | 182 | 145 |
| 1,2,3,4-Тетрахлорбензол | 216 | 214 | 108 |
| 1,2,3,5-Тетрахлорбензол | 216 | 214 | 108 |

*Окончание таблицы 5*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Соединение | Диагностический ион 1 *m/z* | Диагностический ион 2 *m/z* | Диагностический ион 3 *m/z* |
| 1,2,4,5-Тетрахлорбензол | 216 | 214 | 108 |
| Пентахлорбензол | 250 | 252 | 215 |
| Условные обозначения:*m* = масса иона*z* = зарядовое число ионаПримечание – Указанные ионы могут различаться в зависимости от используемой системы МС и ее условий. |

​**10.7.2 Калибровка метода с использованием внутреннего стандарта​**

10.7.2.1 Общие положения

Метод калибровки с использованием внутреннего стандарта позволяет определять массовые концентрации целевых веществ независимо от погрешностей, связанных с объемом вводимой пробы, содержанием влаги или матричными эффектами, при условии, что степень извлечения анализируемых соединений сопоставима со степенью извлечения внутреннего стандарта.​

Для подготовки градуировочных растворов калибровочного ряда добавляют определенное количество внутреннего стандарта (см. 7.6.2) и инжекционного стандарта (см. 7.6.3) к разбавлениям смешанного калибровочного раствора (см. 7.6.1). Массовые концентрации обоих стандартов должны быть одинаковыми во всех градуировочных растворах и сопоставимыми с концентрациями этих стандартов в конечном экстракте.​ Проводят анализ градуировочных растворов методом ГХ-МС. Необходимо построить градуировочную кривую, откладывая отношение массовых концентраций целевых ХОП к внутреннему стандарту по оси абсцисс и соответствующее отношение площадей пиков (или высот пиков) по оси ординат. Рассчитывают относительное соотношение откликов для целевых ХОП и внутреннего стандарта в соответствии с формулой (2):

$\frac{A\_{n}}{A\_{IS}}=s×\frac{ρ\_{n}}{ρ\_{IS}}+b$, (2)

где $A\_{n}$ – измеренный отклик целевого ХОП, например, площадь пика;

$A\_{IS }$– измеренный отклик внутреннего стандарта, например, площадь пика;

$s$ – наклон градуировочной функции;

$ρ\_{n}$ – массовая концентрация целевых ХОП в градуировочном растворе, мкг/дм3;

$ρ\_{IS }$– массовая концентрация внутреннего стандарта в градуировочном растворе, мкг/дм3;

$b $– точка пересечения градуировочной кривой с осью ординат.

10.7.2.2 Первичная калибровка​

Первичная калибровка проводится для установления линейного рабочего диапазона газового хроматографа-масс-спектрометра (ГХ-МС). Она выполняется при первом использовании метода, а также после технического обслуживания или ремонта оборудования.​

Анализируют серию из не менее пяти стандартных растворов с равномерно распределенными концентрациями, включая холостой растворитель. Идентифицируют пики с использованием масс-спектрометрии или хроматограмм отдельных соединений. Для каждого соединения строят градуировочный график.​

Проверку линейности проводят в соответствии с ISO 8466-1.

Допускается использование нелинейной градуировки с использованием всех пяти стандартов. В этом случае те же пять стандартов должны использоваться для повторной градуировки.​

10.7.2.3 Проверка действительности градуировк

Проверка действительности градуировки проводится перед каждой серией анализов для подтверждения линейного рабочего диапазона, установленного при первичной градуировке.​

Для каждой серии анализов вводят не менее двух градуировочных стандартов с концентрациями (20 ± 10) % и (80 ± 10) % от установленного линейного диапазона и рассчитывают прямую линию по этим измерениям. Если полученная прямая находится в пределах ± 10 % от значений, полученных при первичной градуировке, то последняя считается действительной. В противном случае необходимо провести новую градуировку в соответствии с 10.7.2.2.

​**10.7.3 Проведение измерений​**

Анализ экстрактов проводят в соответствии с разделом 10.6. С использованием абсолютных времен удерживания идентифицируют пики, необходимые для расчета относительных времен удерживания. Для количественного анализа выбирают внутренний или инжекционный стандарт, максимально близкий по времени удерживания к анализируемому пику. Для остальных релевантных пиков на газовых хроматограммах определяют относительные времена удерживания.​

Если концентрация превышает уровень, допустимый для корректной идентификации или количественного анализа целевого ХОП, следует ввести разбавленный экстракт или провести повторную экстракцию с использованием меньшего количества пробы.​

Если в результате разбавления концентрация внутреннего стандарта выходит за пределы линейного диапазона, формула (4) не обеспечивает корректного количественного анализа, и необходимо учитывать отклонение от линейности.​

**10.7.4 Идентификация​**

Идентификацию ХОП проводят в соответствии с требованиями ISO 22892. В ISO 22892 представлены хроматографические и масс-спектрометрические критерии, необходимые для корректной идентификации целевых соединений. Для идентификации используют диагностические ионы, указанные в таблице 5.

**10.7.5 Контроль характеристик метода​**

В связи с тем, что настоящий стандарт допускает использование различных модулей, необходимо обеспечить соблюдение критериев качества, указанных в характеристиках воспроизводимости (см. раздел 11). С этой целью проводят анализ образца, полученного путем внесения раствора контрольного стандарта в холостую пробу (например, песок). В качестве контрольного стандарта может использоваться один из градуировочных стандартов, при условии, что соотношения объемов внутреннего, экстракционного и/или инжекционного стандартов остаются неизменными. Образец контрольного стандарта проходит всю аналитическую процедуру аналогично анализируемым матричным пробам. Восстановление внутреннего стандарта рассчитывают по формуле (3).​

При подготовке необходимо соблюдать следующие условия:​

* тот же конечный объем;​
* тот же определенный объем внутреннего стандарта;​
* тот же определенный объем инжекционного стандарта.​

Для каждого внутреннего стандарта рассчитывают отношение между пробой и раствором контрольного стандарта, используя ближайший по времени удерживания инжекционный стандарт по формуле (3):​

$U=\frac{A\_{1}\left(S\right)}{A\_{2}\left(S\right)}×\frac{A\_{2}\left(p\_{S}\right)}{A\_{1}\left(p\_{S}\right)}×100$, (3)

где $U$ – степень восстановления, %;

$A\_{1}$– измеренный отклик внутреннего стандарта, например, площадь пика;​

$A\_{2}$– измеренный отклик внутреннего стандарта, например, площадь пика;​

$p\_{S}$– контрольный стандарт;

$S $– проба.

Степень восстановления внутреннего стандарта должна составлять не менее 50 %.

Если степень восстановления внутреннего стандарта менее 50 %, данный стандарт не применим.

В случае применения двухэтапной процедуры внесения внутреннего стандарта, рассчитывают коэффициент экстракции между немеченым экстракционным стандартом, добавленным к пробе, и внутренним стандартом, добавленным к экстракту (контрольный стандарт), используя формулу (4):​

$E=\frac{A\_{1,mean}\left(S\right)×f}{A\_{3}\left(S\right)}×\frac{A\_{3}\left(p\_{S}\right)}{A\_{1}\left(p\_{S}\right)}×100$, (4)

где $E$ – коэффициент экстракции, %;

$A\_{1,mean}$– средний измеренный отклик внутреннего стандарта, например, площадь пика;​

$A\_{3 }$– измеренный отклик немеченного ХОП экстракционного стандарта, например, площадь пика;​

$f $– доля экстракта, используемого для очистки;

$p\_{S}$– контрольный стандарт;

$S $– проба.

​Значения, рассчитанные для концентраций целевых ХОП в пробе, считаются достоверными только в том случае, если восстановление внутренних стандартов соответствует установленным требованиям. В противном случае полученные значения следует рассматривать как ориентировочные.

**10.7.6 Вычисление результатов**

Массовую долю каждого целевого соединения рассчитывают на основе многоточечной градуировки полного метода с использованием формулы (5):​

$w\_{n}=\frac{\left(^{A\_{n}}/\_{A\_{IS}}\right)-b}{s∙m∙d\_{S}}×ρ\_{IS}×f\_{e}×f\_{t}×V×100$, (5)

где $w\_{n}$ – массовая доля целевого соединения, обнаруженного в пробе, выраженная в миллиграммах на килограмм (мг/кг) на сухое вещество, мг/кг;

$A\_{IS}$– измеренный отклик внутреннего стандарта, например, площадь пика;​

$A\_{n}$– измеренный отклик целевого ХОП, например, площадь пика;​

$ρ\_{IS}$– массовая концентрация внутреннего стандарта в градуировочном растворе, мкг/дм3;

$m $– масса навески пробы, использованной для экстракции, г;

$d\_{S} $– массовая доля сухого вещества в пробе, определённая в соответствии с ISO 11465, %;

$f\_{e} $– коэффициент, равный отношению общего объёма органического растворителя, использованного для экстракции, к объёму аликвоты, использованной для анализа; если используется весь экстракт, *f* = 1;

$f\_{t} $– коэффициент учёта добавлений;​;

$V $– объём конечного раствора, дм3;

$s $– наклон градуировочной функции;

$b $– точка пересечения градуировочной кривой с осью ординат.

## Обнаружение с детектированием с электронным захватом (ДЭЗ)

**10.8.1 Общие положения**

Анализ с применением ДЭЗ проводится по той же схеме, что и при использовании МС, за исключением отличий, изложенных в настоящем разделе. Структура подразделов соответствует структуре 10.7.

Особое внимание следует уделять возможному содержанию серосодержащих соединений в экстракте. При их наличии необходимо проведение соответствующей процедуры очистки перед вводом пробы в хроматограф.

**10.8.2 Условия работы ДЭЗ**

Температура работы ДЭЗ должна составлять от 300 °C до 350 °C. Настройка детектора осуществляется в соответствии с рекомендациями производителя для обеспечения наилучшей линейности отклика.

Скорость потока вспомогательного газа (например, аргона/метана) подбирается таким образом, чтобы обеспечить наилучшую чувствительность.

**10.8.3 Градуировка метода с использованием внутреннего стандарта**

При применении ДЭЗ в качестве внутренних и инжекционных стандартов используют вещества, указанные в 7.5.3.3, а немеченые ОХП. Градуировка осуществляется в соответствии с требованиями 10.7.2.

10.8.4 Измерение

Порядок проведения измерений – по 10.7.3.

**10.8.5 Идентификация соединений**

Идентификация осуществляется согласно ISO 22892 путём получения трёх идентификационных признаков. Подтверждение наличия целевого соединения осуществляется повторным хроматографическим анализом с использованием ГХ-МС (см. 10.7) либо анализом на колонке с умеренно полярной неподвижной фазой в сочетании с ДЭЗ. Результаты, полученные на второй колонке, должны отличаться от первоначальных не более чем на 10 %. При выполнении этих условий считается, что получены три идентификационные признака. В противном случае вещество может быть только предположительно идентифицировано.

Соединение считается идентифицированным, если время удерживания пика в хроматограмме образца соответствует времени удерживания соответствующего вещества в стандартном растворе, измеренном при тех же условиях, с допустимым отклонением не более ± 1 % (или максимум 10 с).

При отсутствии пика в заданной области времени удерживания и нормальном виде хроматограммы предполагается, что соединение в пробе отсутствует.

**10.8.6 Проверка работоспособности метода с ДЭЗ**

Ошибки возможны при наложении пика мешающего соединения на пик внутреннего стандарта. Поэтому проверку проводят следующим образом.
Оценивают наличие мешающих соединений по значениям отклика инжекционных стандартов.

Наличие или отсутствие мешающих соединений определяется по измеренным пикам инжекционных стандартов. Расчёт проводят с использованием относительного коэффициента отклика $R\_{relr}$. $R\_{relr}$​, который при отсутствии помех должен составлять 1,00. В настоящем стандарте предполагается, что в экстракте нет мешающих соединений, когда $ R\_{relr}$ = 1,00 ± 0,05.

Если значение $R\_{relr}$​ отклоняется от 1,00 ± 0,05, предполагается, что один из стандартов подвергся влиянию мешающих веществ. В этом случае для дальнейших расчётов используют только тот инжекционный стандарт, отклик которого не нарушен.

Проверяют правильность отклика инжекционных стандартов следующим образом.

Проверку проводят путём расчёта $R\_{relr}$​ для инжекционных стандартов ПХБ по формуле (6):

$R\_{relr}=\frac{R\_{e,198}}{R\_{e,2}}×\frac{R\_{s,2}}{R\_{s,209}}$, (6)

где $R\_{e,198}$ – отклик ПХБ198 в экстракте;

$R\_{e,2} $– отклик второго выбранного внутреннего стандарта в экстракте;​

$R\_{s,209} $– отклик ПХБ209 в рабочем стандартном растворе;​

$R\_{s,2} $– отклик второго выбранного инъекционного стандарта в рабочем стандартном растворе.

Примечание – ПХБ198 и ПХБ209 рекомендуются в качестве инжекционных стандартов при работе с ДЭЗ ввиду меньшего количества мешающих пиков. Допускается использование других внутренних стандартов.

Теоретическое значение $R\_{relr}$ – 1,00. Если $R\_{relr}$ = 1,00 ± 0,05, считается, что инжекционные стандарты соответствуют значение 1,00 для $R\_{relr}$ в формуле (6). Если $R\_{relr}$ < 0,95 или $R\_{relr}$ >1,05, необходимо проверить газовую хроматограмму на правильность количественного определения обоих инжекционных стандартов, уделяя внимание форме и ширине пиков.

Если расчёт выполнен правильно: при $R\_{relr}$ = 1,00 ± 0,05 используют оба стандарта;
при $R\_{relr}$ < 0,95 используют только ПХБ198; при $R\_{relr}$ > 1,05 используют только ПХБ209.

Для каждого внутреннего стандарта рассчитывают отношение между хроматографическим откликом в образце и стандартном растворе, используя ближайший инжекционный стандарт согласно формуле (3).

При проведении многократной очистки возможны сниженные значения отношения из-за потерь на каждом этапе. Такие потери допустимы при условии, что они объяснимы процедурой очистки. Минимально допустимое значение выхода внутреннего стандарта составляет 50 %. При значениях менее 50 % данный стандарт считается неприменимым.

10.8.7 Вычисление результатов

См. 10.7.6.

# Характеристики воспроизводимости метода

Метод является методикой, основанной на контроле характеристик воспроизводимости. Допускается внесение изменений в методику для устранения мешающих воздействий, не указанных в настоящем стандарте, при условии соблюдения установленных критериев качества. Для контроля этапов пробоподготовки, экстракции и очистки необходимо использование внутренних стандартов. Допустимый диапазон извлечений (восстановлений) указанных стандартов должен составлять от 50 % до 110 %.
Если извлечение внутренних стандартов выходит за установленные пределы, методику следует скорректировать с использованием других модулей, предусмотренных настоящим стандартом.

Для отдельных образцов, в случае недостаточного извлечения, может потребоваться многократная очистка. В таких случаях рекомендуется увеличить число используемых внутренних стандартов либо применять меченые стандарты.

# Прецизионность

Характеристики прецизионности метода были экспериментально определены (см. приложение A).

# Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:

1. ссылку на настоящий стандарт, т.е. СТ РК ISO 23646, с указанием использованного детектора (ДЭЗ или МС);
2. полную идентификацию пробы;
3. результаты определения в соответствии с разделами 10.7 (ГХ-МС) и 10.8 (ГХ-ДЭЗ);
4. любые дополнительные сведения, не указанные в настоящем стандарте, или параметры, выполненные по усмотрению исполнителя, а также любые факторы, которые могли повлиять на результаты анализа.

# Приложение А

*(информационное)*

**Данные о повторяемости и воспроизводимости**

**A.1 Межлабораторное сравнение для почвы**

Для определения повторяемости и воспроизводимости были использованы данные по определению ХОП в почве, полученные в результате двух различных межлабораторных сравнений. Одно межлабораторное сравнение было частью программы межлабораторного сравнения, проводимой Федеральным институтом исследований и испытаний материалов Германии (Bundesanstalt fur Materialforschung und -prufung (BAM)). Были проанализированы три песчаные почвы с различными уровнями загрязнения. Второе межлабораторное сравнение также было организовано BAM. В рамках проекта «Исследование оптимальных условий экстракции для определения органических веществ в почве» был проанализирован один образец компоста. В обоих межлабораторных сравнениях были применены различные процедуры экстракции и очистки, а образцы были количественно оценены с помощью газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (ГХ-МС) и газовой хроматографии с детектированием с электронным захватом (ГХ-ДЭЗ). Организация и реализация были выполнены в соответствии с рекомендациями, приведенными в ISO 13528 и ISO/IEC 17043.

В таблице A.1 перечислены типы испытанных материалов

**Таблица A.1 – Материалы, использованные в межлабораторном сравнении для определения ХОП в почве**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Проба | Размер частиц | Материал |
| Почва 1 | < 0,125 мм | Песчаная почва с промышленным загрязнением, Берлин, Германия |
| Почва 2 | < 0,25 мм | Песчаная почва с промышленным загрязнением, Берлин, Германия |
| Почва 3 | < 0,25 мм | Песчаная почва с промышленным загрязнением, Берлин, Германия |
| Компост | < 2 мм | Смесь компоста из зелёных отходов, обогащённого компоста и илистого песка |

Статистическая оценка проводилась согласно ISO 5725-2. Получены средние значения, стандартные отклонения повторяемости (*sr*) и воспроизводимости (*sR*) (см. таблицу A.2).​

**Таблица A.2 – Результаты межлабораторных сравнений определения ХОП методом ГХ-МС и ГХ-ДЭЗ в почве**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Матрица | *l*o | *l* | *n*o | *n* | $\overbar{x}$, мг/кг | *sR*, мг/кг | *CV,R,* % | *sr*, мг/кг | *CV,r,* % |
| α-ГХЦГ   | Почва 1 | 37 | 36 | 72 | 71 | 47,444 | 10,431 | 21,99 | 2,534 | 5,34 |
| Почва 2 | 26 | 24 | 50 | 47 | 21,933 | 6,031 | 27,50 | 1,147 | 5,23 |
| Почва 3 | 21 | 21 | 42 | 42 | 14,572 | 4,856 | 33,33 | 0,761 | 5,22 |

*Окончание таблицы A.2*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Матрица | *l*o | *l* | *n*o | *n* | $\overbar{x}$, мг/кг | *sR*, мг/кг | *CV,R,* % | *sr*, мг/кг | *CV,r,* % |
| β-ГХЦГ | Почва 1 | 37 | 36 | 72 | 70 | 106,882 | 28,75 | 30,725 | 6,258 | 5,86 |
| Почва 2 | 26 | 25 | 50 | 48 | 42,629 | 24,32 | 10,367 | 2,546 | 5,97 |
| Почва 3 | 27 | 26 | 54 | 52 | 24,988 | 25,24 | 6,307 | 1,299 | 5,20 |
| γ-ГХЦГ | Почва 1 | 38 | 36 | 74 | 71 | 7,900 | 1,941 | 24,58 | 0,439 | 5,55 |
| Почва 2 | 26 | 24 | 50 | 47 | 2,630 | 0,925 | 35,19 | 0,149 | 5,68 |
| Почва 3 | 28 | 28 | 56 | 56 | 4,371 | 1,240 | 28,37 | 0,188 | 4,30 |
| δ-ГХЦГ | Почва 1 | 35 | 33 | 68 | 64 | 12,531 | 3,516 | 28,06 | 0,929 | 7,41 |
| Почва 2 | 24 | 21 | 47 | 41 | 2,218 | 0,516 | 23,25 | 0,104 | 4,68 |
| Почва 3 | 26 | 26 | 52 | 52 | 10,088 | 4,182 | 41,45 | 0,458 | 4,54 |
| o,p'-ДДЕ | Почва 1 | 37 | 31 | 72 | 61 | 1,753 | 0,406 | 23,14 | 0,121 | 6,89 |
| Почва 2 | 26 | 22 | 50 | 43 | 0,803 | 0,311 | 38,81 | 0,038 | 4,73 |
| Почва 3 | 27 | 25 | 54 | 50 | 0,705 | 0,199 | 28,27 | 0,038 | 5,42 |
| р,p'-ДДЕ | Почва 1 | 37 | 36 | 72 | 70 | 14,767 | 6,209 | 42,05 | 0,916 | 6,20 |
| Почва 2 | 26 | 24 | 50 | 47 | 6,683 | 3,521 | 52,69 | 0,280 | 4,19 |
| Почва 3 | 27 | 26 | 54 | 52 | 4,403 | 1,549 | 35,18 | 0,272 | 6,18 |
| o,p'-ДДД | Почва 1 | 36 | 34 | 72 | 70 | 7,318 | 1,967 | 26,87 | 0,379 | 5,18 |
| Почва 2 | 26 | 23 | 50 | 50 | 2,980 | 0,908 | 30,47 | 0,239 | 8,02 |
| Почва 3 | 26 | 26 | 54 | 52 | 3,019 | 1,054 | 34,93 | 0,199 | 6,60 |
| р,p'-ДДД | Почва 1 | 37 | 35 | 72 | 68 | 20,192 | 13,230 | 65,52 | 1,248 | 6,18 |
| Почва 2 | 26 | 22 | 50 | 43 | 6,967 | 4,043 | 58,04 | 0,304 | 4,37 |
| Почва 3 | 27 | 25 | 54 | 50 | 8,153 | 5,141 | 63,06 | 0,419 | 5,14 |
| о,p'-ДДТ | Почва 1 | 36 | 35 | 70 | 68 | 49,008 | 16,872 | 34,43 | 2,317 | 4,73 |
| Почва 2 | 26 | 24 | 50 | 47 | 23,956 | 8,950 | 37,36 | 1,555 | 6,49 |
| Почва 3 | 26 | 26 | 52 | 52 | 15,053 | 5,108 | 33,93 | 0,604 | 4,01 |
| р,p'-ДДТ | Почва 1 | 37 | 37 | 72 | 72 | 199,985 | 73,808 | 36,91 | 11,826 | 5,91 |
| Почва 2 | 26 | 25 | 50 | 49 | 81,298 | 41,120 | 50,58 | 5,961 | 7,33 |
| Почва 3 | 27 | 27 | 54 | 54 | 66,689 | 22,921 | 34,37 | 3,045 | 4,57 |
| Условные обозначения:*l*o – количество лабораторий, участвующих в исследовании;*l* – количество лабораторий после исключения выбросов;*n*o – количество отдельных значений измерений;*n* – количество отдельных значений измерений без выбросов;$\overbar{x}$ – среднее значение (без выбросов);*sR* – стандартное отклонение воспроизводимости;*CV,R*  – коэффициент вариации воспроизводимости;*sr* – стандартное отклонение повторяемости;*CV,r* – коэффициент вариации повторяемости. |

**A.2 Межлабораторные испытания для осадков**

Для определения данных повторяемости при определении ХОП в осадках использовались результаты межлабораторного сравнения, проведенного в Нидерландах и опубликованного в ISO 10382:2002. Были проанализированы два естественно загрязненных осадка (осадок 1 и осадок 2, обозначенные как WC 102 и WC 106 в ISO 10382) с использованием только ГХ-ДЭЗ для градуировки. См. таблицу A.3.

**Таблица A.3 – Результаты межлабораторных испытаний по определению ХОП с использованием ГХ-ДЭЗ в осадках**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Матрица | *l*o | *l* | $\overbar{x}$, мг/кг | *sR*, мг/кг | *CV,R,* % | *sr*, мг/кг | *CV,r,* % |
| α-ГХЦГ | Осадок 2 | 10 | 10 | 0,007 | 0,003 | 47,00 | 0,001 | 12,00 |
| β-ГХЦГ | Осадок 2 | 10 | 10 | 0,53 | 0,276 | 52,00 | 0,064 | 12,00 |
| γ-ГХЦГ | Осадок 2 | 10 | 10 | 0,032 | 0,021 | 66,00 | 0,004 | 11,00 |
| р,p'-ДДЕ | Осадок 1 | 10 | 10 | 0,016 | 0,011 | 66,00 | 0,002 | 11,00 |
| Осадок 2 | 10 | 10 | 4,400 | 3,740 | 85,00 | 0,528 | 12,00 |
| р,p'-ДДД | Осадок 1 | 10 | 10 | 0,019 | 0,022 | 117,0 | 0,002 | 9,00 |
| Осадок 2 | 10 | 10 | 110,0 | 56,10 | 51,00 | 6,600 | 6,00 |
| р,p'-ДДТ | Осадок 1 | 10 | 10 | 0,026 | 0,012 | 47,00 | 0,009 | 34,00 |
| Осадок 2 | 10 | 10 | 230,0 | 184,0 | 80,00 | 78,20 | 34,00 |
| Альдрин | Осадок 2 | 10 | 10 | 3,100 | 1,789 | 58,00 | 0,248 | 8,00 |
| Дильдрин | Осадок 2 | 10 | 10 | 6,100 | 4,453 | 73,00 | 0,549 | 9,00 |
| Эндрин | Осадок 2 | 10 | 10 | 0,550 | 0,358 | 65,00 | 0,077 | 14,00 |
| α-Эндосульфан | Осадок 2 | 10 | 10 | 5,500 | 3,355 | 61,00 | 0,660 | 12,00 |
| Гептахлор | Осадок 2 | 10 | 10 | 0,130 | 0,092 | 71,00 | 0,017 | 13,00 |
| Эпоксид гептахлора (экзо-, цис-изомер) | Осадок 2 | 10 | 10 | 0,035 | 0,023 | 67,00 | 0,002 | 7,00 |
| ГХБ | Осадок 1 | 10 | 10 | 0,014 | 0,008 | 60,00 | 0,001 | 7,00 |
| Пентахлорбензол | Осадок 1 | 10 | 10 | 0,007 | 0,005 | 65,00 | 0,001 | 10,00 |
| Условные обозначения:*l*o – количество лабораторий, участвующих в исследовании;*l* – количество лабораторий после исключения выбросов;$\overbar{x}$ – среднее значение (без выбросов);*sR* – стандартное отклонение воспроизводимости;*CV,R*  – коэффициент вариации воспроизводимости;*sr* – стандартное отклонение повторяемости;*CV,r* – коэффициент вариации повторяемости. |

# Приложение В

*(информационное)*

**Стратегия градуировки**

В зависимости от ожидаемого содержания ХОП в образце и используемого измерительного оборудования могут применяться различные стратегии калибровки.​

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Стратегия А | Стратегия В | Стратегия С |
| Для образцов без информации о содержании ХОП | Для образцов с высоким содержанием ХОП | Для подтверждения отсутствия ХОП |



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Внутренняя калибровка с использованием меченых стандартов.Количественное определение с учётом потерь анализируемых веществ от экстракции до измерения. | Внутренняя калибровка с использованием меченых стандартов.Квантификация с учётом потерь анализируемых веществ от очистки до измерения.Потери при экстракции должны быть количественно определены путём сравнения площади пика (или высоты пика) экстракционного стандарта в пробе и в растворе контрольного стандарта или с использованием формулы (4).​ | Внешняя калибровка Квантификация с учётом потерь анализируемых веществ от экстракции до измерения.Потери при экстракции должны быть количественно определены путём сравнения площади пика (или высоты пика) экстракционного стандарта в пробе и в растворе контрольного стандарта.  |

# Приложение С

*(информационное)*

**Пример условий измерения с использованием ГХ-МС/МС для ХОП**

ГХ-МС/МС: Shimadzu TQ-8050 NX[[3]](#footnote-3)1)

|  |  |
| --- | --- |
| Программа температурного режима печи: | 45 °C, 2 мин; 40 °C/мин до 80 °C; 10 °C/мин до 240 °C; 40 °C/мин до 320 °C, 2,15 мин. |
| Температура инжектора: | 280 °C |
| Инжекция без сплита: | 1 мин – поддержание закрытого сплита, инжекция под высоким давлением 250 Па. |
| Программа температурного режима печи (альтернативный режим): | 60 °C, 2 мин; 30 °C/мин до 120 °C; 5 °C/мин до 300 °C; 300 °C, 15 мин. |
| Втулка | Втулка без сплита для Shimadzu GC-2030 |
| Температура ионного источника: | 230 °C |
| Газ-носитель: | Гелий |
| Хроматографическая колонка: | SH-RXI XLB; 20 м × 0,18 мм диаметр внутренней части × 0,18 мкм толщина пленки. |

**Таблица С.1 – Параметры ГХ-МС/МС**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединение | MRM Переход 1  | СЕV | MRMПереход 2 | СЕV | MRMПереход 3 | СЕV |
| Альдрин | 262,90 > 191,00 | 34 | 262,90 > 193,00 | 28 | 292,90 > 219,90 | 26 |
| Дилдрин | 276,90 > 241,00 | 8 | 262,90 > 193,00 | 34 | 262,90 > 228,00 | 24 |
| Эндрин | 262,90 > 191,00 | 30 | 262,90 > 193,00 | 28 | 244,90 > 173,00 | 32 |
| Изодрин | 262,90 > 193,10 | 36 | 262,90 > 191,00 | 33 | 262,90 > 226,80 | 30 |
| Телодрин | 310,90 > 206,00 | 39 | 310,90 > 240,30 | 21 | 310,90 > 276,00 | 15 |
| Гептахлор | 271,80 > 236,90 | 20 | 273,80 > 238,90 | 16 | 271,80 > 117,00 | 32 |
| Эпоксид гептахлора (экзо-, цис-изомер) | 352,80 > 262,90 | 14 | 354,80 > 264,90 | 20 | 352,80 > 316,90 | 10 |
| Эпоксид гептахлора (эндо-, транс-изомер) | 352,80 > 253,00 | 26 | 354,80 > 253,00 | 18 | 354,80 > 219,00 | 32 |
| α-Эндосульфан | 194,90 > 160,00 | 8 | 194,90 > 125,00 | 24 | 194,90 > 123,00 | 22 |
| β-Эндосульфан | 194,90 > 160,00 | 8 | 194,90 > 125,00 | 24 | 194,90 > 123,00 | 22 |
| Сульфат эндосульфана | 386,80 > 288,80 | 10 | 386,80 > 252,90 | 16 | 386,80 > 240,90 | 22 |
| p,p'-ДДЕ | 246,00 > 176,00 | 30 | 317,90 > 248,00 | 24 | 246,00 > 211,00 | 22 |
| o,p'-ДДД | 235,00 > 165,00 | 24 | 237,00 > 165,00 | 28 | 235,00 > 199,00 | 16 |
| o,p'-ДДТ | 235,00 > 165,00 | 24 | 237,00 > 165,00 | 28 | 235,00 > 199,00 | 16 |
| p,p'-ДДД | 235,00 > 165,00 | 24 | 237,00 > 165,00 | 28 | 235,00 > 199,00 | 16 |
| o,p'-ДДЕ | 246,00 > 176,00 | 30 | 317,90 > 248,00 | 24 | 246,00 > 211,00 | 22 |
| p,p'-ДДТ | 235,00 > 165,00 | 24 | 237,00 > 165,00 | 28 | 235,00 > 199,00 | 16 |
| Метоксихлор | 227,10 > 169,10 | 24 | 227,10 > 212,10 | 14 | 227,10 > 141,10 | 28 |
| ГХБ | 283,80 > 248,90 | 18 | 283,80 > 213,90 | 27 | 281,90 > 211,90 | 30 |

*Окончание таблицы С.1*

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединение | MRM Переход 1  | СЕV | MRMПереход 2 | СЕV | MRMПереход 3 | СЕV |
| α-ГХЦГ | 180,90 > 144,90 | 16 | 218,90 > 182,90 | 8 | 218,90 > 144,90 | 20 |
| β-ГХЦГ | 180,90 > 144,90 | 16 | 218,90 > 182,90 | 8 | 218,90 > 144,90 | 20 |
| γ-ГХЦГ | 180,90 > 144,90 | 16 | 218,90 > 182,90 | 8 | 218,90 > 144,90 | 20 |
| δ-ГХЦГ | 180,90 > 144,90 | 16 | 218,90 > 182,90 | 8 | 218,90 > 144,90 | 20 |
| Гексахлор-1,3-бутадиен | 225,00 > 190,00 | 15 | 260,00 > 225,00 | 15 |  |  |
| α-Хлорадан | 372,80 > 263,90 | 28 | 374,80 > 265,90 | 26 | 372,80 > 265,90 | 22 |
| γ-Хлорадан | 372,80 > 263,90 | 28 | 374,80 > 265,90 | 26 | 372,80 > 265,90 | 22 |
| 1,2,4-Трихлорбензол | 180,00 > 145,00 | 18 | 180,00 > 109,10 | 27 | 182,00 > 147,00 | 15 |
| 1,2,3-Трихлорбензол | 180,00 > 145,00 | 18 | 180,00 > 109,10 | 27 | 182,00 > 147,00 | 15 |
| 1,3,5-Трихлорбензол | 180,00 > 145,00 | 18 | 180,00 > 109,10 | 27 | 182,00 > 147,00 | 15 |
| 1,2,3,4-Тетрахлорбензол | 213,90 > 143,00 | 27 | 219,00 > 178,90 | 15 | 215,90 > 181,00 | 18 |
| 1,2,3,5-Тетрахлорбензол | 215,90 > 181,00 | 15 | 213,90 > 143,00 | 30 | 213,90 > 108,10 | 33 |
| 1,2,4,5-Тетрахлорбензол | 215,90 > 181,00 | 15 | 213,90 > 179,00 | 18 | 213,90 > 108,10 | 33 |
| Пентахлорбензол | 249,90 > 214,90 | 18 | 251,90 > 216,90 | 18 | 247,90 > 177,90 | 30 |
| 1,2,3-Трихлорбензол-д3 | 183,00 > 148,00 | 12 | 183,00 > 111,00 | 9 | 148,00 > 111,00 | 9 |
| α-ГХЦГ-д6 | 222,00 > 185,00 | 6 | 224,00 > 187,00 | 9 | 185,00 > 148,00 | 15 |
| α-Эндосульфан-д4 | 234,9 > 141,00 | 21 | 234,90 > 165,00 | 30 | 234,90 > 198,00 | 12 |

# Библиография

[1] ISO 5725-2 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения).

[2] ISO 10382:2002 Soil quality – Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls – Gas-chromatographic method with electron capture detectior (Качество почв. Определение хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов. Газохроматографический метод с использованием электронозахватного детектора).

[3] ISO 13528 Statistical methodsfor use in proficiency testing by interlaboratory comparison (Статистические методы при проверке квалификации посредством межлабораторного сличения).

[4] ISO/IEC 17043 Conformity assessment – General requirementsfor proficiency testing (Оценка соответствия. Общие требования к компетентности провайдеров проверки квалификации).

[5] EN 17322 Environmental Solid Matrices – Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) by gas chromatography mass selective detection (GC-MS) or electron-capture detection (GC-ECD) (Твердые вещества в окружающей среде. Определение содержания полихлорированных дифенилов с использованием газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (GC-MS) или детектированием по захвату электронов (GC-ECD)).

[6] Brockmann, H., Schrodder, H. Ber. Deut. Chem. Ges. 74, 73 (1941).

[7] Mulow-Stollin, U., Lehnik-Habrink, P. et al. Efficiency Evaluation of Extraction Methods for Analysis of OCPs and PCBs in Soils of Varying TOC. Journal of Environmental Protection. 2017, 8, 693-713 (Оценка эффективности методов экстракции для анализа органохлорных пестицидов и полихлорированных бифенилов в почвах с различным содержанием органического углерода. Journal of Environmental Protection. 2017, т. 8, с. 693-713).

**МКС 13.080.10 (IDT)**

 **Ключевые слова:** хлорорганические пестициды, ХОП, газовая хроматография, газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС), газовая хроматография с детектированием с электронным захватом (ГХ-ДЭЗ)

**МКС 13.080.10 (IDT)**

 **Ключевые слова:** хлорорганические пестициды, ХОП, газовая хроматография, газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС), газовая хроматография с детектированием с электронным захватом (ГХ-ДЭЗ)

РАЗРАБОТЧИК:

ТОО «Kazakhstan Business Solution»

Директор

ТОО «Kazakhstan Business Solution» А. Ибраева

Эксперт

ТОО «Kazakhstan Business Solution» К. Жимаилова

1. 1) Bio-Beads® приведён в качестве примера подходящего коммерчески доступного продукта. Данная информация предоставлена для удобства пользователей настоящего стандарта и не означает одобрения данного продукта со стороны ISO. Допускается использование эквивалентных продуктов при условии, что они обеспечивают получение аналогичных результатов. [↑](#footnote-ref-1)
2. 2) Florisil® является торговым наименованием продукта, представляющего собой специально подготовленное диатомитовое вещество, основным компонентом которого является безводный силикат магния. Данная информация предоставлена для удобства пользователей настоящего стандарта и не означает одобрения данного продукта со стороны ISO. Допускается использование эквивалентных продуктов при условии, что они обеспечивают получение аналогичных результатов. [↑](#footnote-ref-2)
3. 1) Данная информация предоставлена исключительно для удобства пользователей настоящего стандарта и не означает одобрения данного продукта со стороны ISO. Допускается использование эквивалентных продуктов при условии, что их применение приводит к аналогичным результатам. [↑](#footnote-ref-3)