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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.18.288–2011

МАССОВАЯ ДОЛЯ ГЕРБИЦИДА ТРИХЛОРАЦЕТАТА НАТРИЯ В ПРОБАХ ПОЧВЫ

Методика измерений методом газожидкостной хроматографии

ОБНИНСК
ФГБУ «ВНИИГМИ-МЦД»
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением «Научно-производственное объединение «НПО «Тайфун» (ГУ «НПО «Тайфун»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Н.Н. Лукьянова, канд. хим. наук; Э.И. Бабкина, канд. хим. наук; Л.Б. Алексеева; Г.Н. Мальцев; Г.А. Шрайнер; Ж.Н. Трублаевич, канд. биол. наук; В.А. Красковская

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 24.01.2011

4 УТВЕРЖДЁН заместителем Руководителя Росгидромета 26.01.2011

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ выдано ГУ «НПО «Тайфун» № 18.14–2010 от 20.10.2010

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.18.288–2011 от 02.02.2011

7 ВЗАМЕН РД 52.288–2001 Методические указания. Определение массовой доли гербицида трихлорацетата натрия в пробах почвы. Методика выполнения измерений методом газожидкостной хроматографии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам 3
5 Метод измерений 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 7
7 Требования к квалификации операторов 8
8 Требования к условиям измерений 8
9 Подготовка к выполнению измерений 9
9.1 Требования к отбору и хранению проб 9
9.2 Подготовка проб к анализу 9
9.3 Приготовление рабочих растворов 10
9.4 Экстракция трихлоруксусной кислоты из навески пробы 11
9.4.1 Этерификация трихлоруксусной кислоты этиловым спиртом 12
9.4.2 Экстракция этилового эфира трихлоруксусной кислоты 12
9.5 Приготовление градуировочных растворов этилового эфира трихлоруксусной кислоты 14
9.6 Приготовление градуировочных растворов чистого этилового эфира трихлоруксусной кислоты 16
9.7 Условия хранения реактивов, рабочих и градуировочных растворов 17
10 Порядок выполнения измерений 17
11 Обработка результатов измерений 22
12 Контроль точности результатов измерений 23
13 Затрата рабочего времени на определение массовой доли ТХАН в пробах почвы 26
Приложение А (справочное) Проверка чистоты и очистка реактивов, бланковые определения, установление ЛДД, построение градуировочного графика 28
Библиография 34
Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.14–2010

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ ДОЛЯ ГЕРБИЦИДА ТРИХЛОРАЦЕТАТА НАТРИЯ В ПРОБАХ ПОЧВЫ

Методика измерений методом газожидкостной хроматографии

Дата введения – 2012– 01 – 01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой доли гербицида трихлорацетата натрия (далее – ТХАН) в объединённых пробах почвы (далее – проба) в диапазоне от 0,02 до 20,00 мг/кг методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

Примечание – Величина ориентировочно допустимой концентрации (ОДК) ТХАН в почве, указанная в ГН 1.2.2701, составляет 0,2 мг/кг.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за остаточным количеством пестицидов в почве.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ 17.4.3.01–83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 5180–84 Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик

ГОСТ Р 8.589–2001 ГСИ. Контроль загрязнения окружающей природной среды. Метрологическое обеспечение. Основные положения

ГН 1.2.2701–10 Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды

МИ 1317–2004 Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров

РМГ 61–2003 Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 76–2004 Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

РД 52.18.103–86 Методические указания. Охрана природы. Почвы. Оценка качества аналитических измерений содержания пестицидов и токсичных металлов в почве

РД 52.18.156–99 Охрана природы. Почвы. Методы отбора объединённых проб почвы и оценки загрязнения сельскохозяйственного угодья остаточными количествами пестицидов

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 Погрешность измерений соответствует приписанным характеристикам, приведённым в таблице 1.

Таблица 1 – Приписанные характеристики погрешности измерений

Диапазон измеряемых значений массовой доли ТХАН X, мг/кг	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости) σ_r, мг/кг	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение всех результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости) σ_R, мг/кг	Показатель правильности (границы, в которых находится неисключённая систематическая составляющая погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/кг	Показатель точности методики (границы, в которых находится погрешность) $\pm\Delta$, мг/кг, при P=0,95
От 0,02 до 20,0	0,10·X	0,14·X	0,11 X	0,30·X

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;

– оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

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

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений:

– весы неавтоматического действия высокого класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г и пределом допустимой погрешности не более ±100 мг по ГОСТ Р 53228–2008;

– весы неавтоматического действия специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и пределом допустимой погрешности не более ±2 мг по ГОСТ Р 53228–2008;

– хроматограф газовый с детектором типа электронного захвата (далее – хроматограф), с колонками газохроматографическими насадочными

стеклянными длиной от 1 до 1,5 м с внутренним диаметром не более 3 мм (далее – колонки) по ТУ 1.550.150–85 или капиллярными длиной 30 м с внутренним диаметром от 0,25 до 0,32 мм;

– микрошприцы типа «Газохром-101» или МШ-10 М вместимостью 1 и 10 мм^3 по ТУ 2.833.106–90;

– цилиндры исполнения 1 или 3, вместимостью 25; 50; 100; 250 см^3, 2-го класса точности по ГОСТ 1770–74;

– колбы исполнения 2, вместимостью 25; 50; 100 см^3 2-го класса точности по ГОСТ 1770–74;

– пипетки типа 1, исполнения 1, вместимостью 1 и 2 см^3; исполнения 1 или 2, вместимостью 5 и 10 см^3, 1-го класса по ГОСТ 29227–91;

– пробирки исполнения 2, вместимостью 10; 15; 20 см^3 с ценой деления 0,2 см^3 по ГОСТ 1770–74.

– линейка измерительная с пределом измерения 300 мм по ГОСТ 427–75.

Примечание – Допускается применение средств измерений другого типа, имеющих метрологические характеристики, обеспечивающие точность измерений, указанную в таблице 1.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие вспомогательные устройства:

– установка для перегонки органических растворителей с основными размерами, приведёнными на рисунке 1, или колба Фаворского номинальной вместимостью 500 см^3 по ГОСТ 25336–82;

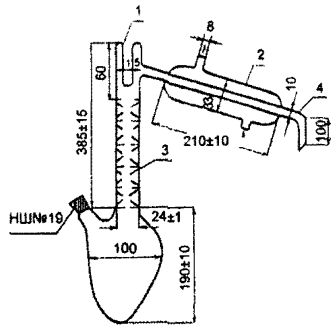
– палочки стеклянные длиной от 180 до 200 мм, диаметром от 5 до 7 мм;

– колбы с взаимозаменяемым конусом 24/29; 29/32 типа Кн исполнения 1, номинальной вместимостью 50; 100; 250 см^3 по ГОСТ 25336–82;

– воронки типа ВД исполнения 1, номинальной вместимостью 100; 250; 500 см^3 по ГОСТ 25336–82;

– воронки типа В, диаметром 56 мм, высотой 80 мм; диаметром 75 мм, высотой 110 мм по ГОСТ 25336–82;

– стаканы типа В исполнения 1, номинальной вместимостью 50; 100 см^3 по ГОСТ 25336–82;



1 – паз для термометра; 2 – обратный холодильник;
3 – ёлочный дефлегматор; 4 – аллонж

Рисунок 1 – Установка для перегонки органических растворителей

– стаканчики типа СВ с взаимозаменяемым конусом 14/8; 24/10 по ГОСТ 25336–82 (далее – бюксы);

– центрифуга ЦЛС-3 с пробирками стеклянными НШХ 8.350.005 круглодонными цельнолитыми вместимостью 200 $см^3$ по ТУ 5-375-4170–73;

– аппарат для встряхивания проб почвы типа АВУ-1 по ТУ 64-1-2451–72;

– шкаф сушильный с диаметром рабочей камеры (350±5) мм и длиной (300±5) мм, максимальной температурой разогрева 200 °С;

– ступка № 4 наибольшим наружным диаметром 110 мм по ГОСТ 9147–80;

– пестик № 2 высотой 120 мм по ГОСТ 9147–80;

– ложка или шпатель № 1 длиной 120 мм по ГОСТ 9147–80:

– эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 180 мм по ГОСТ 25336–82;

– сито почвенное с диаметром отверстий 0,5 мм по ГОСТ 6613–86;

– печь муфельная с рабочей камерой длиной 275 мм, шириной 195 мм, высотой 115 мм, максимальной температурой нагрева 900 °С;

Примечание – Допускается применение вспомогательных устройств другого типа, имеющих метрологические характеристики, обеспечивающие точность измерений, указанную в таблице 1.

4.3 При выполнении измерений применяют следующие материалы и реактивы:

– азот газообразный особой чистоты, 1-й сорт, по ГОСТ 9293–74;

– кислота серная с массовой долей от 93,6 % до 95,6 %, х.ч., по ГОСТ 4204–77;

– вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

– спирт этиловый ректификованный технический, высший сорт, по ГОСТ 18300–87, перегнанный;

– н-гексан, ч., по ТУ 6-09-3375–78, перегнанный;

– натрий сернокислый, х.ч., по ГОСТ 4166–76;

– натрий углекислый кислый (далее – натрий двууглекислый), х.ч., по ГОСТ 4201–79;

– кальций хлористый технический кальцинированный, высший сорт, по ГОСТ 450–77 (далее – хлористый кальций);

– вата медицинская гигроскопическая, гигиеническая по ГОСТ 5556–81, обезжиренная (промытая ацетоном и н-гексаном);

– бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026–76;

– бумага индикаторная универсальная, pH 0-12, производство фирмы Лахема, Чехия;

– хроматон N-AW-DMCS или N-AW-HMDS зернения от 0,125 до 0,160 мм, или от 0,160 до 0,200 мм с нанесённой жидкой фазой SE-30, или реоплекс-400, или карбовакс-20М, или ХЕ-60 в количестве 5 %;

– стандартный образец предприятия состава ТЦА (ТХАН) с аттестованным значением массовой доли 98,2 % СОП 23-05;

– этиловый эфир ТХУК, ч., по ТУ 6-09-11-934–89.

Примечание – Допускается применение материалов и реактивов другого типа, имеющих метрологические характеристики, обеспечивающие точность измерений, указанную в таблице 1.

5 Метод измерений

5.1 Метод измерений основан на извлечении (с одновременным гидролизом) ТХАН из почвы, его идентификации в виде этилового эфира

трихлоруксусной кислоты (ТХУК) и определении массовой доли этилового эфира ТХУК в пробе.

5.1.1 Извлечение ТХАН из почвы производят путём экстракции дистиллированной водой с одновременно протекающим гидролизом и образованием ТХУК, этерификации ТХУК этиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты с образованием этилового эфира ТХУК.

5.1.2 Идентификацию этилового эфира ТХУК проводят по времени удерживания, устанавливаемому с помощью градуировочного раствора.

5.1.3 Определение массовой доли ТХАН в пробе в виде этилового эфира ТХУК проводят методом ГЖХ путём сравнения высоты (или величины площади) пиков анализируемого и градуировочного растворов.

5.2 Минимально детектируемая масса этилового эфира ТХУК в аликвоте составляет от 0,06 до 0,12 нг в зависимости от режима работы хроматографической аппаратуры.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой доли ТХАН в пробах почвы соблюдают требования безопасности труда в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и [1].

6.2 При выполнении анализов необходимо соблюдать осторожность при работе с ТХАН и этиловым эфиром ТХУК, органическими растворителями, концентрированной серной кислотой, щелочью и другими химическими веществами.

Работы с органическими растворителями (изопропиловый спирт, гексан, ацетон), относящимися к легко воспламеняющимся жидкостям, должны проводиться с использованием приточно-вытяжной вентиляции вдали от огня и источников искрообразования, избегая попадания их паров в воздушную среду производственного помещения.

6.3 Аналитик должен пройти инструктаж о мерах предосторожности при работе с электрическими приборами.

6.4 Помещение, в котором проводят анализы, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

6.5 Сливы* органических растворителей, кислот и оснований категорически запрещается выливать в канализацию.

6.6 Сливы помещают в отдельные стеклянные бутыли или пластмассовые канистры, которые хранятся в соответствии с требованиями к хранению легковоспламеняющихся жидкостей и кислот, изложенными в [1].

6.7 После заполнения ёмкости со сливами транспортируют на городскую свалку в специально отведённое место или их содержимое сливают в специальные ёмкости, находящиеся на территории организации.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц (инженер, техник или лаборант со средним специальным образованием), прошедших соответствующую подготовку и имеющих навыки работы в химической лаборатории и ознакомленных с руководством по эксплуатации хроматографа.

8 Требования к условиям измерений

8.1 Выполнение измерений следует проводить при нормальных условиях:

- температура окружающего воздуха, °С ..... 22 ± 5;
- относительная влажность окружающего воздуха, % ..... не более 80;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) ... от 84 до 106 (от 630 до 795);
- напряжение в сети питания, В ..... 220 ± 10;
- частота переменного тока в сети питания, Гц ..... 50±1.

---

* Отработанные растворы.

8.2 Необходимым условием при выполнении измерений является устранение влияния следующих мешающих факторов, приводящих к искажению аналитического сигнала:

– сопутствующих веществ, присутствующих в реактивах, фильтровальной бумаге, на стенках стеклянной посуды;

– присутствия в экстракте пробы коэкстрактивных (одновременно экстрагирующихся) веществ.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Требования к отбору и хранению проб

9.1.1 Отбор проб для определения массовой доли ТХАН производят по ГОСТ 17.4.3.01 и РД 52.18.156.

9.1.2 Отбор проб для приготовления контрольных образцов (КО), на основе которых готовят градуировочные растворы, проводят на фоновых (незагрязненных) почвах (ФП) обследуемых областей.

9.1.3 Пробы, высушенные до воздушно-сухого состояния, определяемого по ГОСТ 5180 как состояние равновесия с влажностью и температурой окружающего воздуха, хранят при нормальных условиях (8.1) в лабораторном помещении в упаковке из картона, ткани, крафт-бумаги или кальки.

Примечание – Недопустимо использование для хранения проб пластмассовых материалов.

9.1.4 Контроль срока хранения проб проводят согласно РД 52.18.103.

9.2 Подготовка проб к анализу

9.2.1 Из пробы, отобранной по 9.1.1 и высушенной до воздушно-сухого состояния, отбирают методом квартования пробу для анализа массой от 200 до 300 г. Из пробы для анализа тщательно удаляют корни и другие инородные частицы, почву растирают в фарфоровой ступке и просеивают через почвенное сито с диаметром отверстий 0,5 мм.

9.2.2 Из пробы для анализа отбирают ложкой или шпателем навеску пробы: на весах высокого класса точности взвешивают в бюксе одну навеску пробы массой 10 г.

9.3 Приготовление рабочих растворов

9.3.1 Предварительную проверку чистоты применяемых реактивов и их очистку производят в соответствии с А.1 (приложение А).

9.3.2 Приготовление рабочего раствора натрия двууглекислого с массовой концентрацией 1 % проводят следующим образом:

– на весах высокого класса точности взвешивают в бюксе 1 г натрия двууглекислого;

– помещают навеску в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$;

– в коническую колбу с навеской добавляют 99 $см^3$ дистиллированной воды;

– закрывают колбу пробкой и перемешивают содержимое до полного растворения осадка.

9.3.3 Приготовление рабочего раствора ТХАН с массовой концентрацией 100 мкг/ $см^3$ производят следующим образом:

– на весах специального класса точности взвешивают в бюксе 10 мг стандартного образца предприятия (СОП) состава ТЦА (ТХАН) и с помощью дистиллированной воды переносят навеску в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$;

– объём раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой;

– полученному раствору приписывают массовую концентрацию ТХАН 100 мкг/$см^3$.

9.3.4 Приготовление рабочего раствора ТХАН с массовой концентрацией 10 мкг/$см^3$ производят следующим образом:

– в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10 см^3 раствора ТХАН с массовой концентрацией 100 мкг/см^3, приготовленного по 9.3.3;

– объём раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой;

– полученному раствору приписывают массовую концентрацию ТХАН 10 мкг/см^3.

9.3.5 Приготовление рабочего раствора ТХАН с массовой концентрацией 1 мкг/см^3 производят следующим образом:

– в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10 см^3 раствора ТХАН с массовой концентрацией 10 мкг/см^3, приготовленного по 9.3.4;

– объём раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой;

– полученному раствору приписывают массовую концентрацию ТХАН 1 мкг/см^3.

9.4 Экстракция трихлоруксусной кислоты из навески пробы

Приготовленные по 9.2.2 навески пробы через воронки помещают в конические колбы вместимостью 250 см^3 и проводят экстракцию ТХУК следующим образом:

– к каждой навеске пробы добавляют 20 см^3 дистиллированной воды;

– конические колбы закрывают пробками и встряхивают в течение 30 мин с частотой 50 Гц на аппарате для встряхивания проб почвы;

– содержимое конических колб переносят в центрифужные пробирки и центрифугируют в течение 15 мин при скорости от 2000 до 2500 об/мин;

– из каждой центрифужной пробирки жидкую часть (центрифугат) сливают в мерный цилиндр вместимостью 50 см^3, фильтруя через бумажный фильтр, помещённый в воронку и предварительно смоченный дистиллированной водой;

– к твёрдой части в центрифужных пробирках приливают по 10 $см^3$ дистиллированной воды, хорошо перемешивают стеклянными палочками от 2 до 3 мин и снова центрифугируют в течение 15 мин;

– полученную вторую порцию центрифугата сливают к первой порции, фильтруя через использованный ранее бумажный фильтр;

– объём полученного объединённого почвенного экстракта ТХУК доводят в мерном цилиндре до 25 $см^3$ дистиллированной водой. Содержимое мерного цилиндра переносят в коническую колбу и хорошо перемешивают.

9.4.1 Этерификация трихлоруксусной кислоты этиловым спиртом

Этерификацию ТХУК этиловым спиртом производят следующим образом:

– из полученного по 9.4 объединённого почвенного экстракта ТХУК объёмом 25 $см^3$ отбирают пипеткой 5 $см^3$ или 1/5 часть от общего объёма и переносят в коническую колбу вместимостью 50 $см^3$;

– приливают 3 $см^3$ этилового спирта;

– осторожно, по стенкам колбы, приливают при непрерывном перемешивании 10 $см^3$ концентрированной серной кислоты и оставляют на период времени от 20 до 30 мин.

9.4.2 Экстракция этилового эфира трихлоруксусной кислоты

Экстракцию этилового эфира ТХУК, полученного по 9.4.1, производят следующим образом:

– в коническую колбу с реакционной смесью, полученной по 9.4.1, добавляют 5 $см^3$ н-гексана (далее – гексан) и содержимое колбы осторожно перемешивают от 1 до 2 мин;

– реакционную смесь из конической колбы переносят в делительную воронку и осторожно встряхивают от 1 до 2 мин;

– после полного разделения слоёв нижний водно-кислотный слой сливают через кран в стакан, а гексановый экстракт осторожно сливают через верх делительной воронки в пробирку вместимостью 10 $см^3$ так, чтобы в неё не попало ни одной капли водно-кислотного слоя;

– водно-кислотный слой из стакана возвращают в первоначально использованную делительную воронку, приливают 3 $см^3$ гексана и осторожно встряхивают от 1 до 2 мин;

– после разделения слоёв нижний водно-кислотный слой сливают и отбрасывают, гексановые экстракты объединяют и помещают в делительную воронку;

– к объединённому гексановому экстракту приливают 2 $см^3$ концентрированной серной кислоты, осторожно перемешивают, не встряхивая, от 1 до 2 мин;

– после разделения слоёв нижний кислотный слой сливают, объединённый гексановый экстракт промывают сначала двумя порциями по 2 или 3 $см^3$ рабочего раствора натрия двууглекислого 1 %-й массовой концентрации, затем – двумя порциями по 2 или 3 $см^3$ дистиллированной воды, каждый раз сливая нижний слой через кран и отбрасывая;

– проверяют pH последней порции дистиллированной воды с помощью индикаторной бумаги. Если реакция дистиллированной воды кислая, повторяют промывание объединённого гексанового экстракта дистиллированной водой до её нейтральной реакции;

– в пробирку вместимостью 15 $см^3$ помещают воронку с подложкой из обезжиренной ваты, на которую помещён подготовленный по А.1.12 (приложение А) натрий сернокислый в количестве от 5 до 7 г;

– смачивают натрий сернокислый гексаном до появления первой капли и фильтруют через него очищенный и промытый объединённый гексановый экстракт этилового эфира ТХУК (далее – почвенный экстракт);

– после фильтрования почвенный экстракт промывают порцией гексана (не более 3 $см^3$), предварительно ополаскивая этой порцией делительную

воронку, в которой проводили промывание гексанового экстракта этилового эфира ТХУК;

– при низком содержании этилового эфира ТХУК в почвенном экстракте проводят концентрирование почвенного экстракта путём испарения при температуре рабочего помещения в вентиляционном шкафу до объёма от 3 до 5 $см^3$.

9.5 Приготовление градуировочных растворов этилового эфира трихлоруксусной кислоты

9.5.1 Градуировочным раствором этилового эфира ТХУК служит раствор, полученный путём этерификации ТХУК, экстрагированной из КО (см. 9.1.2), в которые в соответствии с РД 52.18.103 вносят рабочий раствор ТХАН с заданной величиной его массовой доли в почве.

9.5.2 Отбор ФП для приготовления КО проводят по 9.1.1. Почва, используемая для приготовления КО, должна быть аналогична по составу анализируемой почве, масса навески КО – аналогична массе навески пробы.

9.5.3 Объём вносимых рабочих растворов ТХАН составляет 2 $см^3$ на 10 г почвы. С учётом различного содержания ТХАН в анализируемых почвах, в КО вносят приготовленные по 9.3.3 – 9.3.5 рабочие растворы ТХАН, содержащие различную массовую концентрацию ТХАН.

9.5.4 Готовят 3 серии КО – в каждой по 3 КО с одинаковой величиной массовой доли ТХАН.

Массовая доля ТХАН в КО, мг/кг, должна составлять:

– 0,2 (1 ОДК);

– 2,0 (10 ОДК);

– 20,0 (100 ОДК).

9.5.5 Проводят по 9.4 экстракцию ТХУК из почвы с последующей этерификацией ТХУК и очистку гексановых экстрактов этилового эфира ТХУК.

9.5.6 Очищенные гексановые экстракты этилового эфира ТХУК каждой серии КО объединяют и используют в качестве градуировочных растворов.

Массовая концентрация этилового эфира ТХУК в градуировочном растворе определяется величиной массовой доли ТХАН в КО.

9.5.7 Объединённый гексановый экстракт этилового эфира ТХУК, полученный из трёх КО с массовой долей ТХАН 20 мг/кг, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Объём раствора доводят до метки на колбе гексаном. Полученному градуировочному раствору приписывают массовую концентрацию этилового эфира ТХУК 1,2 $мкг/см^3$, так как на этерификацию отобрана 1/5 часть почвенного водного экстракта. Этот градуировочный раствор используют при анализе проб, где массовая доля ТХАН составляет от 25 до 100 ОДК (от 5 до 20 мг/кг).

9.5.8 Объединённый гексановый экстракт этилового эфира ТХУК, полученный из трёх КО с массовой долей ТХАН 2 мг/кг, переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, объём раствора доводят до метки на колбе гексаном. Полученному градуировочному раствору приписывают массовую концентрацию этилового эфира ТХУК 0,48 $мкг/см^3$, так как на этерификацию была отобрана 1/5 часть почвенного водного экстракта. Этот градуировочный раствор используют при анализе проб, где массовая доля ТХАН составляет от 5,0 до 25,0 ОДК (от 1,0 до 5,0 мг/кг).

9.5.9 Объединённый гексановый экстракт этилового эфира ТХУК, полученный из трёх КО с массовой долей ТХАН 0,2 мг/кг, переносят в пробирку вместимостью 20 $см^3$, испаряют при комнатной температуре до объёма 5 $см^3$. Полученному градуировочному раствору приписывают массовую концентрацию этилового эфира ТХУК 0,24 $мкг/см^3$, так как на этерификацию была отобрана 1/5 часть почвенного водного экстракта. Этот градуировочный раствор используют при анализе проб, где массовая доля ТХАН составляет от 0,1 до 5,0 ОДК (от 0,02 до 1,00 мг/кг).

9.5.10 Для идентификации этилового эфира ТХУК в градуировочном растворе, полученном способом, указанным в 9.5.1, готовят градуировочные растворы чистого этилового эфира ТХУК.

9.6 Приготовление градуировочных растворов чистого этилового эфира трихлоруксусной кислоты

9.6.1 Приготовление градуировочного раствора чистого этилового эфира ТХУК с массовой концентрацией 100 мкг/см^3 производят следующим образом:

– на весах специального класса точности взвешивают в бюксе 10 мг чистого этилового эфира ТХУК и переносят его с помощью гексана в мерную колбу вместимостью 100 см^3;

– объём раствора доводят до метки на колбе гексаном;

– полученному раствору чистого этилового эфира ТХУК приписывают массовую концентрацию 100 мкг/см^3.

9.6.2 Приготовление градуировочного раствора чистого этилового эфира ТХУК с массовой концентрацией 10 мкг/см^3 производят следующим образом:

– в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10 см^3 градуировочного раствора чистого этилового эфира ТХУК с массовой концентрацией 100 мкг/см^3, приготовленного по 9.6.1;

– объём раствора доводят до метки на колбе гексаном;

– полученному раствору чистого этилового эфира ТХУК приписывают массовую концентрацию 10 мкг/см^3.

9.6.3 Приготовление градуировочного раствора чистого этилового эфира ТХУК с массовой концентрацией 1 мкг/см^3 производят следующим образом:

– в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10 см^3 градуировочного раствора чистого этилового эфира ТХУК с массовой концентрацией 10 мкг/см^3, приготовленного по 9.6.2;

– объём раствора доводят до метки на колбе гексаном;

– полученному градуировочному раствору чистого этилового эфира ТХУК приписывают массовую концентрацию 1 мкг/см^3.

9.7 Условия хранения реактивов, рабочих и градуировочных растворов

9.7.1 Реактивы хранят в склянках с наклеенными этикетками в лабораторном помещении при нормальных условиях (8.1).

9.7.2 Рабочие растворы ТХАН с массовой концентрацией от 100 до 500 мкг/см^3 хранят в холодильнике не более 1 мес.

9.7.3 Рабочие растворы ТХАН с массовой концентрацией от 2 до 50 мкг/см^3 хранят в холодильнике не более 7 сут.

9.7.4 Градуировочные растворы этилового эфира ТХУК любой массовой концентрации хранят в холодильнике не более 7 сут.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Подготовку к работе хроматографа и кондиционирование колонок проводят в соответствии с руководством по эксплуатации, прилагаемым к хроматографу.

10.2 Для проверки чистоты реактивов и материалов при анализе каждой партии проб выполняют бланковые («холостые», т.е. исключающие почву) определения.

Если пики на хроматограмме бланкового определения совпадают по времени удерживания с пиком этилового эфира ТХУК, то необходимо путём постадийного исследования установить и устранить причину загрязнения.

10.3 Перед началом анализа новой партии проб, при смене партии реактивов, замене колонок, после ремонта прибора проводят установление линейного диапазона детектирования (ЛДД).

10.3.1 Для установления ЛДД готовят серию градуировочных растворов этилового эфира ТХУК, массовая концентрация которых различается между собой (предыдущая от последующей) от 1,3 до 1,5 раз, так, чтобы был охвачен весь диапазон высоты (площади) пиков.

10.3.2 Наличие ЛДД оценивают по постоянству коэффициента пропорциональности (последующее значение не должно отличаться от предыдущего более чем на 5 %).

10.3.3 При отсутствии линейной зависимости между высотой (площадью) пика и количеством этилового эфира ТХУК, введённого в хроматограф, строят градуировочный график. При определении ЛДД и при построении градуировочного графика массовая концентрация градуировочного раствора выражается в долях ТХАН, внесенного в КО и использованного для получения градуировочного раствора, по 9.5.7–9.5.9. Корректировку градуировочного графика проводят ежедневно не менее чем по трём точкам.

10.3.4 Операции по 10.2 – 10.3.3 проводят в соответствии с А.2 – А.4 (приложение А).

10.4 Параметры выполнения измерений могут варьировать в зависимости от применяемой аппаратуры.

10.4.1 При осуществлении разделения компонентов вводимой аликвоты на насадочной колонке длиной 1,5 м и внутренним диаметром 3 мм рекомендуются следующие параметры выполнения измерений:

– скорость протяжки ленты, мм/ч 600;

– температура испарителя, °С ..... от 100 до 120;

– температура колонки, °С ..... от 85 до 90;

– температура детектора, °С ..... от 140 до 160;

– расход газа-носителя через колонку, $см^3$/мин ..... от 40 до 60.

При указанных параметрах время удерживания этилового эфира ТХУК на колонках с разными фазами составит:

– ХЕ-60 ..... от 1,8 до 2,2 мин;

– SE-30 ..... от 3,0 до 3,5 мин;

– Реоплекс-400 ..... от 2,9 до 3,1 мин;

– Карбовакс-20М ..... от 2,7 до 3,0 мин.

10.4.2 Объём вводимой аликвоты указан в 10.8.

10.4.3 Если разделение компонентов вводимой аликвоты осуществляют на капиллярной колонке длиной 30 м и внутренним диаметром от 0,25 до 0,32 мм со слоем фенилметилсиликоновой фазы типа SE-54 (возможные аналоги: OB-5, HP-5, Factor Four и др.), устанавливают следующие параметры выполнения измерений:

– температура испарителя, °С 250;

– температура детектора, °С 320;

– расход газа-носителя через колонку, $см^3$/мин.....от 1 до 2;

– режим программирования температуры колонки:

1) начальная изотерма ..... при 70 °С в течение 2 мин;

2) нагрев .....до 260 °С со скоростью 10 °С/мин;

3) изотерма ..... при 260 °С в течение 5 мин.

10.4.4 При условиях, указанных в 10.4.3, время удерживания этилового эфира ТХУК составляет не более 11 мин, объём вводимой аликвоты – от 0,5 до 2 $мм^3$.

10.5 Перед анализом проб для оценки фонового* сигнала и чистоты колонки вводят в инжектор хроматографа чистый растворитель в количестве от 1 до 4 $мм^3$ для насадочной и от 1 до 2 $мм^3$ для капиллярной колонки и записывают хроматограмму. При наличии на хроматограмме посторонних пиков проводят проверку хроматографической системы в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа.

10.6 После выхода хроматографа на рабочий режим и стабилизации нулевой линии вводят в хроматограф аликвоту градуировочного раствора полученного по 9.5.7 – 9.5.9, требуемой массовой концентрации.

10.7 Для идентификации этилового эфира ТХУК в градуировочном растворе, полученном по 9.5.7 – 9.5.9, вводят в хроматограф аликвоту градуировочного раствора чистого этилового эфира ТХУК, полученного по 9.6, требуемой массовой концентрации.

---

* Выходной сигнал детектора при отсутствии в детекторе анализируемого вещества.

10.8 Время удерживания этилового эфира ТХУК в градуировочном растворе, введённом по 10.6, должно совпадать с временем удерживания этилового эфира ТХУК, введённого по 10.7. В противном случае раствор, введённый по 10.6, не может считаться градуировочным и должен быть приготовлен заново.

10.9 Вводят в хроматограф аликвоту почвенного экстракта, при этом объём аликвоты почвенного экстракта, введенной в хроматограф, для насадочной колонки должен быть равен объёму аликвоты градуировочного раствора и составлять не менее 4 мм^3 при использовании микрошприца вместимостью 10 мм^3 и не менее 1 мм^3 при использовании микрошприца вместимостью 1 мм^3. Для капиллярной колонки объём вводимой аликвоты составляет от 1 до 2 мм^3.

10.10 При выполнении измерений массовой доли этилового эфира ТХУК, содержащегося в почвенных экстрактах, используют градуировочные растворы, приготовленные по 9.5.7–9.5.9. Массовая концентрация этилового эфира ТХУК в градуировочном растворе и в почвенном экстракте должна быть близка по величине, что оценивают предварительно.

10.11 Возникающий после введения испытуемого раствора аналитический сигнал регистрируется потенциометром, автоматически обрабатывается и записывается самописцем на ленте в виде графического изображения – пика.

10.11.1 Если при выполнении измерений массовой доли этилового эфира ТХУК в содержащейся в соответствии с 9.4.1 1/5 части объёма почвенного экстракта отсутствует аналитический сигнал или он слишком мал (высота пика менее 10 мм), проводят раздельно (по 5 см^3) этерификацию оставшихся четырёх частей почвенного экстракта. Каждую часть экстракта этилового эфира ТХУК испаряют до объёма 1 или 2 см^3 при комнатной температуре, затем объединяют и проводят очистку серной кислотой, промывку раствором гидрокарбоната натрия 1%-й массовой концентрации и дистиллированной

водой по 9.4.2, после чего испаряют до объёма от 3 до 5 $см^3$ при комнатной температуре и проводят измерение методом газожидкостной хроматографии.

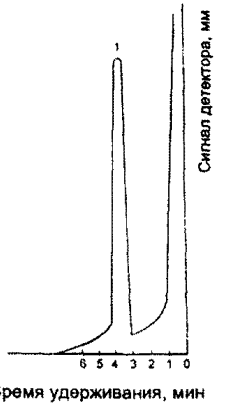
10.11.2 В качестве расчётного параметра при обработке хроматограммы используют высоту пика, которая должна быть не менее 10 мм, или площадь пика.

Расчёты по площади пика проводят с помощью компьютерных средств с использованием соответствующей компьютерной программы обработки результатов. В этом случае хроматограмма автоматически запоминается под введённым оператором именем и может быть выведена на экран дисплея компьютера.

10.12 При наличии на хроматограмме пиков, искажающих аналитический сигнал этилового эфира ТХУК (вследствие присутствия коэкстрактивных веществ), изменяют расход газа-носителя (азота) через колонку.

10.13 Пример хроматограммы этилового эфира ТХУК, полученной с применением насадочной колонки с фазой SE-30, приведён на рисунке 2.

Примечание – Если высота (площадь) пика на хроматограмме соответствует значению массовой доли ТХАН менее нижней границы диапазона измерений, указанной в таблице 1, в рабочем журнале делают запись: «массовая доля ТХАН в пробе менее 0,02 мг/кг».



1 – этиловый эфир ТХУК

Рисунок 2 – Хроматограмма этилового эфира ТХУК на колонке с фазой SE-30

11 Обработка результатов измерений

11.1 При отсутствии ЛДД расчёт массовой доли ТХАН в пробе X, мг/кг, проводят с помощью градуировочного графика по формуле

$$X = \frac{C \cdot V}{P} \cdot 5, \qquad (1)$$

где C – массовая концентрация ТХАН в анализируемом почвенном экстракте, определяемая по градуировочному графику, мкг/ см^3;

V – объём почвенного экстракта, см^3;

P – масса навески воздушно-сухой пробы, г;

5 – множитель, учитывающий, что этерификации подвергали 5 см^3 из 25 см^3 объединённого почвенного экстракта ТХУК.

Примечание – При расчётах используют среднее арифметическое из трёх значений аналитического сигнала, величина каждого из которых не должна превышать 7 % от среднего арифметического значения.

11.2 При наличии ЛДД расчёт массовой доли ТХАН в пробе X, мг/кг, проводят по формуле

$$X = \frac{C_{гр} \cdot \bar{h}x \cdot V}{\bar{h}_{гр} \cdot P} \cdot 5, \qquad (2)$$

где $C_{гр}$ – массовая концентрация этилового эфира ТХУК в градуировочном растворе, мкг/см^3;

$\bar{h}_x$, $\bar{h}_{гр}$ – величина аналитического сигнала почвенного экстракта и градуировочного раствора соответственно;

5 – множитель.

11.2.1 Если выполняли операции в соответствии с 10.11.1, в формулу (1) или (2) множитель 5 не вводят.

11.3 Конечный результат A, мг/кг, представляют по форме в соответствии с МИ 1317:

$$A = X \pm \Delta, \text{ при } P = 0{,}95, \qquad (3)$$

где X – массовая доля ТХАН в пробе, рассчитанная по формуле (1) или (2), мг/кг;

$\pm\Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерений, мг/кг.

11.4 Значения приписанных характеристик погрешности измерений приведены в таблице 1.

11.5 Числовое значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности измерений.

11.6 В соответствии с РМГ 61 характеристики погрешности измерений выражают числом, содержащим не более двух значащих цифр.

11.7 Результаты измерений оформляют записью в рабочем журнале по установленной в лаборатории форме.

12 Контроль точности результатов измерений

12.1 Внутренний оперативный контроль (далее – оперативный контроль) точности результатов измерений (повторяемости, воспроизводимости, погрешности измерений) проводят в соответствии с ГОСТ Р 8.589 и МИ 2335 по установленным нормативам оперативного контроля, рассчитанным на основе характеристик погрешности методики и её составляющих. Значения нормативов оперативного контроля приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения пределов повторяемости, воспроизводимости, погрешности измерений при P = 0,95

Диапазон измеряемых значений массовой доли ТХАН X, мг/кг	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, мг/кг	Предел воспроизводимости для двух результатов анализа R, мг/кг	Норматив оперативного контроля погрешности измерений $K_д$
от 0,02 до 20,0	0,28·X	0,39·X	$0,30\sqrt{X^2 + X_д^{2*}}$
* $X_д$ – измеренное значение массовой доли ТХАН в пробе с добавкой			

12.2 Периодичность оперативного контроля повторяемости – не менее одной контрольной пробы для каждой партии от 15 до 20 проб за период, в течение которого условия проведения анализа соответствуют условиям проведения контрольных определений.

Для проведения оперативного контроля повторяемости из пробы с величиной массовой доли ТХАН, превышающей нижнюю границу диапазона измерений, отбирают 2 навески пробы: основную и контрольную.

12.3 Выполняют анализ основной и контрольной навесок пробы в условиях повторяемости (условия, при которых результаты единичного анализа получают по одной и той же методике на одних и тех же пробах в одинаковых условиях практически одновременно).

12.3.1 Расхождение между результатами измерений основной и контрольной навесок пробы, полученными в одной лаборатории при соблюдении условий повторяемости, не должно превышать предела повторяемости r.

12.3.2 Предел повторяемости $r_к$, мг/кг, результатов измерений двух параллельных навесок пробы признают удовлетворительным, если

$$r_к = |X_1 - X_2| \le r, \qquad (4)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений массовой доли ТХАН в пробе, полученные в условиях повторяемости;

r – предел повторяемости, определяемый по таблице 2 для $X = \frac{X_1 + X_2}{2}$, мг/кг.

12.4 Для проведения оперативного контроля воспроизводимости из пробы с величиной массовой доли ТХАН, превышающей нижнюю границу диапазона измерений, отбирают 2 навески.

12.4.1 Выполняют анализ двух навесок пробы, отобранных по 12.4, в условиях воспроизводимости – условия, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на одних и тех же пробах, но в различных условиях (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа и т.п.).

12.4.2 Расхождение между результатами измерений двух навесок пробы, полученными в условиях воспроизводимости, не должно превышать предела воспроизводимости R.

12.4.3 Предел воспроизводимости $R_к$, мг/кг, результатов измерений двух параллельных навесок пробы признают удовлетворительным, если

$$R_к = |X_1 - X_2| \le R, \quad (5)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений массовой доли ТХАН в пробе, полученные в условиях воспроизводимости;

R – предел воспроизводимости, определяемый по таблице 2 для $X = \frac{X_1 + X_2}{2}$, мг/кг.

Примечание – Контроль воспроизводимости проводят при необходимости сравнения результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости не реже чем 1 раз в 1 год.

12.5 При выполнении условий, указанных в 12.3.2, 12.4.3, окончательным результатом может служить среднее арифметическое значение результатов измерений двух параллельных навесок пробы.

12.6 Оперативный контроль погрешности измерений проводят с использованием метода добавок с периодичностью 2 раза в 1 год.

12.6.1 Для проведения оперативного контроля погрешности измерений для одной из проб делают две навески – основную и контрольную.

12.6.2 В контрольную навеску вносят добавку $A_д$. Добавкой является рабочий раствор ТХАН, приготовленный по 9.3.3 –9.3.5.

12.6.3 Массу ТХАН в добавке $A_д$, мкг, рассчитывают по формуле

$$A_д = C_р \cdot V_р, \quad (6)$$

где $C_р$ – массовая концентрация ТХАН в рабочем растворе, мкг/см^3;

$V_р$ – объём внесённого рабочего раствора, см^3.

12.6.4 Массовая доля ТХАН в контрольной навеске после внесения добавки должна составлять не более 100 % от возможной массовой доли ТХАН в пробе без добавки, т.е. в основной навеске.

12.6.5 При отсутствии ТХАН в основной пробе его массовая доля в контрольной навеске после внесения добавки должна быть не менее удвоенной минимально определяемой массовой доли ТХАН.

12.6.6 Внесение добавки проводят согласно РД 52.18.103.

12.6.7 Проводят в одно время и в одинаковых условиях определение массовой доли ТХАН в основной навеске и в контрольной навеске с добавкой $X_д$.

12.6.8 Результат оперативного контроля погрешности измерений $K_к$ признают удовлетворительным, если выполняется условие

$$K_к = | X_д - X - A_д/P | \le K_д, \quad (7)$$

где $A_д$ – масса добавки, внесённой в контрольную навеску, мкг;

P – масса навески пробы, г;

$K_д$ – норматив оперативного контроля погрешности измерений, приведённый в таблице 2.

12.7 Если какое-либо из условий, указанных в 12.3.2, 12.4.3 и 12.6.8 не выполняется, измерения повторяют с использованием других навесок пробы. При повторном невыполнении условия выясняют причины неудовлетворительного результата и устраняют их.

13 Затрата рабочего времени на определение массовой доли ТХАН в пробах почвы

13.1 В таблице 3 представлена ориентировочная величина количества рабочего времени, затрачиваемого 1 оператором на единовременное проведение анализа 6 проб почвы.

13.2 В таблице 4 представлена ориентировочная величина количества рабочего времени, затрачиваемого 1 оператором на подготовку и очистку реактивов.

Таблица 3

Наименование операции	Затрата рабочего времени, ч
Приготовление рабочих растворов	1,5
Приготовление градуировочных растворов (после 28-часовой экспозиции КО)	9,5
Подготовка проб к анализу, встряхивание	1,0
Центрифугирование	2,0
Экстракция этилового эфира ТХУК гексаном, очистка гексановых экстрактов	4,0
Концентрирование гексановых экстрактов*	1,5
Выполнение измерений	От 4,0 до 6,0
Обработка и оформление результатов измерений	1,5
Мытьё посуды	1,5
Всего	26,5–28,5
* Включают в расчёт рабочего времени при низком содержании этилового эфира ТХУК в гексановом экстракте.	

Таблица 4

Наименование операции	Затрата рабочего времени, ч
Перегонка гексана	От 1,5 до 2,0
Прокаливание натрия сернокислого, кальция хлористого	От 4,0 до 5,0
Очистка дистиллированной воды	От 0,4 до 0,5
Итого	От 5,8 до 7,5

Приложение А

(справочное)

Проверка чистоты и очистка реактивов, бланковые определения, установление ЛДД, построение градуировочного графика

А. 1 Проверка чистоты и очистка реактивов

А.1.1 Источником появления ложных пиков при хроматографировании почвенных экстрактов или завышения результатов измерения массовой доли пестицидов могут быть пластификаторы, сорбированные на реактивах, хранящихся в пластиковой таре, а также любые реактивы и стеклянная посуда, используемая при анализе, особенно если ранее в ней проводился анализ объектов, содержащих значительное количество пестицидов или полихлорбифенилов.

А.1.2 С целью устранения источников ошибок перед проведением анализа следует провести проверку чистоты используемых материалов (реактивы, стеклянная посуда и др.) и в случае необходимости провести их очистку.

А.1.3 При проверке чистоты используемых материалов их отбирают в количестве, требуемом для проведения анализа одной пробы, и проводят проверку в соответствии с А.1.4 – А.1.7.

А.1.4 Проверку чистоты растворителей (гексана, ацетона и др.) осуществляют следующим образом:

– растворитель в количестве, используемом для экстракции одной пробы, концентрируют до объёма от 3 до 1 $см^3$ в чистой посуде;

– при проверке чистоты гексана аликвоту, отобранную из объёма от 3 до 1 $см^3$, хроматографируют в соответствии с разделом 10;

– при проверке чистоты ацетона, хлороформа, бензола данные растворители испаряют досуха, сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ гексана и хроматографируют в соответствии с разделом 10.

А.1.5 Проверку чистоты жидких реактивов и дистиллированной воды производят следующим образом:

– проводят экстракцию жидких реактивов и дистиллированной воды в количестве, используемом для анализа одной пробы, очищенным гексаном при соотношении 20:1;

– с полученным гексановым экстрактом проводят операции по А.1.4.

А.1.6 Проверку чистоты твёрдых реактивов производят следующим образом:

– твёрдый (сыпучий) реактив в количестве, используемом для анализа одной пробы, заливают чистым гексаном при соотношении 1:3;

– смесь перемешивают, оставляют на интервал времени от 20 до 30 мин, гексан сливают в чистую посуду, повторяют эту операцию 1 раз и проводят операции по А.1.4.

А.1.7 Для проверки чистоты стеклянной посуды её ополаскивают чистым гексаном и проводят операции по А.1.4.

А.1.8 Если при проведении операций по А.1.4 – А.1.7 на хроматограмме обнаружены пики коэкстрактивных веществ, время удерживания которых совпадает со временем удерживания определяемых пестицидов, проводят очистку реактивов или материалов.

Примечание – Если время удерживания пиков коэкстрактивных веществ не совпадает с временем удерживания определяемых пестицидов, очистка не обязательна.

А.1.9 Для проведения очистки реактивов их отбирают в количестве от 0,5 до 1,0 $дм^3$ жидких и от 200 до 500 г твёрдых и проводят операции по А.1.10 – А.1.12.

А.1.10 Очистку растворителей (гексан, ацетон, бензол, хлороформ) осуществляют на установке для перегонки органических растворителей при нормальных условиях, соблюдая правила перегонки веществ:

– присутствие кипятильников в отгоночной колбе;

– правильное расположение термометра;

– учёт зависимости температуры кипения от давления атмосферного воздуха;

– наблюдение за скоростью падения капель растворителя с аллонжа.

А.1.10.1 При перегонке использованного гексана его предварительно помещают в делительную воронку; в случае присутствия остаточных количеств ацетона и следов воды удаляют нижний водно-ацетоновый слой, после чего гексан сушат по 9.8.3 натрием сернокислым, масса которого в данном случае составляет от 15 до 20 г, и проводят операции по А.1.10.2.

А.1.10.2 При перегонке 1 дм^3 использованного гексана предгон*, перегоняющийся при температуре от 50 °С до 65 °С, может составлять от 50 до 100 см^3. Основная фракция, перегоняющаяся при температуре от 65 °С до 68 °С, составляет от 600 до 700 см^3; в перегонной установке должно оставаться не менее 100 см^3 гексана.

Примечание – Проверка чистоты используемого ранее гексана обязательна.

А.1.11 Очистку жидких реактивов и дистиллированной воды производят следующим образом:

– в течение 10 мин проводят в делительной воронке экстракцию требуемого вещества, взятого в количестве от 0,5 до 1 дм^3, чистым гексаном при соотношении 20:1;

– после разделения слоёв гексановый слой отбрасывают в слив или регенерируют; слой, содержащий очищаемое вещество, слитый в чистую посуду, возвращают в ту же делительную воронку и повторяют экстракцию с новой порцией гексана.

А.1.12 Очистку твёрдого реактива – натрия сернокислого – проводят следующим образом:

– от 200 до 500 г твёрдого реактива помещают в стакан, заливают чистым гексаном на 1 см выше уровня твёрдого реактива, оставляют на интервал

* Фракция, температура кипения которой ниже температуры кипения гексана.

времени от 20 до 30 мин, периодически перемешивая, отбрасывают гексан в слив и повторяют эту операцию ещё 2 раза;

– тщательно сливают последнюю порцию гексана, твёрдый реактив помещают в выпарные чашки и оставляют в вентиляционном шкафу до полного испарения гексана;

– после испарения гексана твёрдый реактив помещают в муфельную печь, выдерживают от 3 до 4 ч при температуре от 400 °С до 500 °С , в горячем состоянии переносят в эксикатор, на дно которого помещён хлористый кальций, и охлаждают до температуры рабочего помещения.

Примечание – Хлористый кальций должен быть в гранулированном состоянии.

А.1.13 Для очистки и поддержания чистоты стеклянной посуды после проведения анализа её моют раствором натрия двууглекислого с температурой от 50 °С до 70 °С и ополаскивают последовательно водопроводной водой, дистиллированной водой, ацетоном и гексаном, после чего посуду помещают в сушильный шкаф и выдерживают от 3 до 4 ч при температуре от 130 °С до 140 °С.

Примечание – Для анализа чистых (целинных) почв выделяют отдельный комплект посуды.

А.2 Бланковые определения

А.2.1 С целью обеспечения достоверности результатов измерений следует систематически проводить бланковые («холостые», т.е. исключающие почву) определения.

А.2.2 Для проведения бланковых определений выполняют операции методики, но без пробы, с применением чистой посуды и чистых реактивов, указанных в разделе 4, проверенных в соответствии с А.1.4 – А1.7 и очищенных при необходимости в соответствии с А.1.9 – А.1.13.

Примечание – Результаты бланковых определений, которые оценивают в соответствии с А.1.8, являются основным показателем достоверности данных, полученных при проведении анализов.

А.3 Установление ЛДД

А.3.1 Для установления ЛДД готовят серию градуировочных растворов, массовая концентрация которых различается между собой (предыдущая от последующей) в 1,3 или 1,5 раза, так, чтобы был охвачен диапазон высоты пиков от 10 до 170 мм. Измерения проводят с использованием шкалы электрометра, где имеется ЛДД.

А.3.1.1 Установление ЛДД проводят систематически 1 раз в 1 год при постоянно работающей аппаратуре и дополнительно в случае ремонта аппаратуры, длительного её простаивания, перед новой партией проб или при замене растворителя.

А.3.2 Линейность детектирования оценивают по постоянству коэффициента пропорциональности (последующее значение не должно отличаться от предыдущего более чем на 5 %).

А.3.3 Результаты измерения, представленные в логарифмических координатах (пример приведён на рисунке А.1) позволяют судить о линейности детектирования по величине тангенса угла наклона кривой, который в данном случае при наличии линейности равен 1,0 ± 0,05.

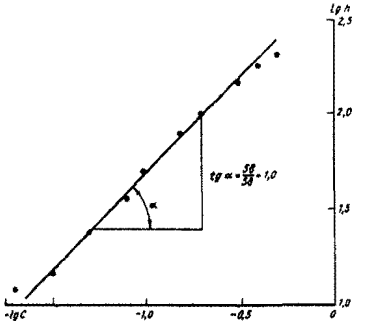


Рисунок А.1 – Зависимость высоты пика от массовой концентрации пестицидов в градуировочном растворе, представленная в логарифмических координатах

А.3.4 Измерения проводят с использованием наиболее чувствительной шкалы электрометра, что устанавливают в каждом отдельном случае в процессе измерений.

Примечание – Сведения, приведённые в А.1 – А.3, указаны на основании информации, помещённой в [2. 3].

А.4 Построение градуировочного графика

А.4.1 В тех случаях, когда есть сомнения в линейной работе детектора, пользуются методом абсолютной градуировки, заключающейся в построении графической зависимости высоты пика от массы пестицида, введённой в хроматограф. Как правило, откладывают значения высот h_i хроматографических пиков на оси ординат, а на оси абсцисс – массу пестицида в пробе, мкг.

А.4.2 На рисунке А.2 представлен типичный градуировочный график для линейно и нелинейно работающего детектора [3].

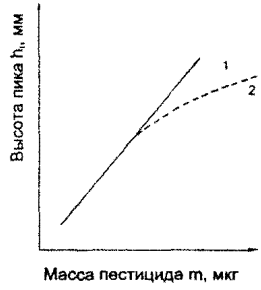


Рисунок А.2 – Градуировочная зависимость между значением массы пестицида в пробе и количественным параметром хроматографического пика линейно (1) и нелинейно (2) работающего детектора

Библиография

[1] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. – Л.:Гидрометеоиздат, 1983

[2] Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв /Под редакцией С.Г. Малахова. – М.:Гидрометеоиздат, 1983. – 127 с.

[3] Практическая газовая и жидкостная хроматография: Учеб. пособие / Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Витенберг и др. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2002. – 616 с.

Ключевые слова: методика выполнения измерений, метод газожидкостной хроматографии, пестициды, гербициды, трихлорацетат натрия, проба почвы, контроль погрешности измерений

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер (страницы)				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	изменённой	заменённой	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

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

Государственное учреждение
«Научно-производственное объединение «Тайфун»
(ГУ «НПО «Тайфун»)
249038, г. Обнинск Калужской обл., ул. Победы, 4
Телефон (48439) 4-42-01, факс (48439) 4-09-10

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений
№ 18.14 – 2010

Методика измерений **массовой доли гербицида трихлорацетата натрия в пробах почвы методом газожидкостной хроматографии,**
разработанная **Государственным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ГУ «НПО «Тайфун»), Победы ул., 4, Обнинск Калужской обл., 249038,**
предназначенная для целей мониторинга загрязнения окружающей среды и регламентированная в
РД 52.18.288–2011 «Массовая доля гербицида трихлорацетата натрия в пробах почвы. Методика измерений методом газожидкостной хроматографии» (39 с.):

- аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009;
- требования отбора, транспортирования и хранения проб в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83;
- требования к методам определения загрязняющего вещества в соответствии с ГОСТ 17.4.3.03-85.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

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

Генеральный директор **В.М. Шершаков**

МП

Приложение
к Свидетельству об аттестации методики (метода) измерений № 18.14–2010

Метрологические характеристики
РД 52.18.288–2011 «Массовая доля гербицида трихлорацетата натрия в пробах почвы. Методика измерений методом газожидкостной хроматографии»

Погрешность измерений и её составляющих (значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности) приведены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование компонента	Диапазон измерений X, мг/кг	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости) σ_r, мг/кг	Показатель* воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение всех результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости) σ_R, мг/кг	Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая составляющая погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/кг	Показатель точности методики (границы, в которых находится погрешность), при P=0,95 $\pm\Delta$, мг/кг
Трихлорацетат натрия	От 0,02 до 20,0	0,10·X	0,14·X	0,11 X	0,30·X

* Показатель воспроизводимости получен по результатам экспериментальных исследований в пяти лабораториях

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P= 0,95 приведены в таблице 2.

Таблица 2

Наименование компонента	Диапазон измерений X, мг/кг	Предел повторяемости для двух результатов параллельных определений r, мг/кг	Предел воспроизводимости для двух результатов анализа R, мг/кг
Трихлорацетат натрия	От 0,02 до 20,0	0,28 X	0,39 X

При реализации методики измерений в лаборатории обеспечивают:

– контроль исполнителем процедуры измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности.

Алгоритм контроля исполнителем процедуры измерений приведен в документе на методику измерений.

Главный метролог ГУ «НПО «Тайфун» А.Ф. Ковалев

МП 20.10.2010

Подписано к печати 22.11.2011. Формат 60×84/16.
Печать офсетная. Печ. л. 2,6. Тираж 60 экз. Заказ № 39.

Отпечатано в ФГБУ «ВНИИГМИ-МЦД», г. Обнинск, ул. Королёва, 6

gost.e-ecolog.ru