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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.18.264–2011

МАССОВАЯ ДОЛЯ ГЕРБИЦИДА 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ 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.А. Мошкарова; Г.Н. Мальцев; Г.А. Шрайнер; Ж.Н. Трублаевич, канд. биол. наук; В.А. Красковская

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 17.02.2011

4 УТВЕРЖДЁН заместителем Руководителя Росгидромета 21.02.2011

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ выдано ГУ «НПО «Тайфун» № 18.12–2010 от 20.10.2010

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.18.264–2011 от 19.10.2011

7 ВЗАМЕН РД 52.18.264–2001 Методические указания. Определение массовой доли гербицида 2,4-дихлофеноксиуксусной кислоты 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 7
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 8
7 Требования к квалификации операторов 9
8 Требования к условиям измерений 9
9 Подготовка к выполнению измерений 10
9.1 Требования к отбору и хранению проб 10
9.2 Подготовка проб к анализу 10
9.3 Приготовление рабочих растворов 11
9.4 Приготовление почвенного экстракта из навески пробы 12
9.4.1 Экстракция этиловым эфиром 12
9.4.1.1 Приготовление почвенного экстракта 12
9.4.1.2 Очистка почвенного экстракта 13
9.4.1.3 Концентрирование почвенного экстракта 14
9.4.1.4 Этерификация 2,4-Д 15
9.4.2 Экстракция смесью раствора ортофосфорной кислоты и ацетона ... 17
9.5 Приготовление градуировочных растворов эфиров 2,4-Д 19
9.6 Условия хранения реактивов, рабочих растворов 2,4-Д, градуировочных растворов, почвенных экстрактов 20
10 Порядок выполнения измерений 21
11 Обработка результатов измерений 25
12 Контроль точности результатов измерений 26
13 Затрата рабочего времени на определение массовой доли 2,4-Д в пробах почвы 30

Приложение А (справочное) Проверка чистоты и очистка реактивов, бланковые определения, установление ЛДД, построение градуировочного графика 32

Библиография 38

Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.12–2010

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ ДОЛЯ ГЕРБИЦИДА 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ПРОБАХ ПОЧВЫ

Методика измерений методом газожидкостной хроматографии

Дата введения – 2012 – 01 – 01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой доли гербицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (далее – 2,4-Д) в объединённых пробах почвы (далее – проба) в диапазоне от 0,01 до 10,00 мг/кг методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

Примечание – Величина предельно допустимой концентрации (ПДК) 2,4-Д в почве, указанная в ГН 1.2.2701, составляет 0,1 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 Государственная система обеспечения единства измерений. Контроль загрязнения окружающей природной среды. Метрологическое обеспечение. Основные положения

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

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 Методические указания. 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 2,4-Д Х, 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 0,01 до 10,0	0,13·Х	0,19·Х	0,20·Х	0,45·Х

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;

- хроматограф газовый с детектором типа электронного захвата (далее – хроматограф), с колонками газохроматографическими насадочными стеклянными длиной от 1 до 1,5 м 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; 10 мм^3 по ТУ 2.833.106–90;

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

- колбы исполнения 2, вместимостью 50; 100; 500; 1000 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;

- термометр ртутный стеклянный лабораторный с диапазоном измерения от 0 °С до +150 °С и ценой деления 1 °С;

- 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.

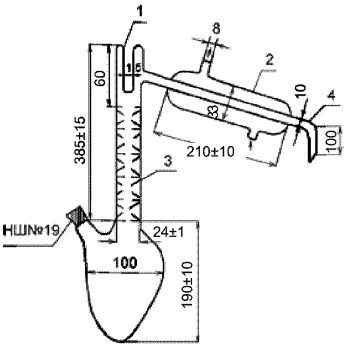
4.2 При выполнении измерений применяют следующие вспомогательные устройства:

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

– колбы с г-образным отводом вместимостью от 40 до 60 см^3 для концентрирования экстрактов с основными размерами, приведёнными на рисунке 2;

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

– воронки делительные типа ВД исполнения 1, номинальной вместимостью 25; 100; 250; 500 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

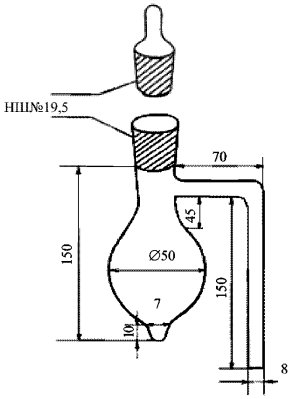


Рисунок 2 – Колба с г-образным отводом
для концентрирования экстрактов

- 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; 250; 600; 1000 см^3 по ГОСТ 25336–82;

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

- 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;
- ротационный испаритель типа ИР-1, ИР-1М по ТУ 25-1173.102–84;
- 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;
- печь муфельная с рабочей камерой длиной 275 мм, шириной 195 мм, высотой 115 мм, максимальной температурой нагрева 900 °С;
- плитка электрическая с закрытой спиралью мощностью 800 Вт;
- баня водяная по ТУ 64-1-2850–76.

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

4.3 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

- азот газообразный особой чистоты, 1-й сорт, по ГОСТ 9293–74;
- ацетон, ч.д.а., по ГОСТ 2603–79;
- эфир этиловый технический – по ФС 42-3643–98, перегнанный;
- хлороформ, х. ч., по ГОСТ 20015–88, перегнанный;
- кислота серная с массовой долей от 93,6 % до 95,6 %, х.ч., по ГОСТ 4204-77;
- кислота ортофосфорная, х.ч., по ГОСТ 6552–80;
- натрия гидроокись, х.ч., по ГОСТ 4328–77;
- кальций хлористый технический кальцинированный, высший сорт, (далее – хлористый кальций) по ГОСТ 450–77;

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

- н-гексан, ч., по ТУ 6-09-3375–72, перегнанный;

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

- спирт бутиловый, ч.д.а., по ГОСТ 6006–78, перегнанный;

- спирт изобутиловый, ч.д.а., по ГОСТ 6016–77, перегнанный;

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

- бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026–76;

- 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 нанесенной жидкой фазой SE-30, или XE-60 в количестве 5 %;

- государственный стандартный образец состава раствора 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с аттестованным значением массовой концентрации 100 мкг/см^3 ГСО 7648–99.

Примечание – Допускается применение реактивов и материалов другого типа, имеющих метрологические характеристики, обеспечивающие необходимую точность измерений.

5 Метод измерений

5.1 Метод измерений основан на извлечении 2,4-Д из почвы, её идентификации в виде этилового или бутилового эфира и определении массовой доли эфира 2,4-Д в пробе.

5.1.1 Извлечение из почвы 2,4-Д производят путем её экстракции диэтиловым эфиром с одновременно протекающим гидролизом её солей (в присутствии раствора серной кислоты) до свободной 2,4-Д с последующим переводом свободной 2,4-Д в солевую форму с помощью гидроокиси натрия, с очисткой полученного раствора хлороформом, переводом 2,4-Д в

свободную форму, которую экстрагируют диэтиловым эфиром и этерифицируют этиловым или бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты.

5.1.2 Альтернативной изложенному в 5.1.1 является экстракция 2,4-Д смесью 0,5 % водного раствора ортофосфорной кислоты и ацетона с последующим перераспределением 2,4-Д в хлороформ, концентрированием хлороформного экстракта досуха и этерификацией сухого остатка с помощью этилового или бутилового спирта в присутствии серной кислоты.

5.1.3 Идентификацию эфиров 2,4-Д проводят по времени удерживания, устанавливаемому с помощью градуировочного раствора.

5.1.4 Определение массовой доли 2,4-Д в виде её эфиров проводят методом ГЖХ путём сравнения высоты (площади) пика анализируемого и градуировочного растворов.

5.2 Минимально детектируемая масса эфиров 2,4-Д в аликвоте составляет от 0,1 до 0,2 нг в зависимости от режима работы хроматографической аппаратуры.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений соблюдают требования безопасности труда в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и [1].

6.2 При выполнении анализов необходимо соблюдать осторожность при работе с 2,4-Д и её эфирами, органическими растворителями и другими химическими веществами.

Работы с органическими растворителями (изопропиловый спирт, гексан, ацетон), относящимися к легковоспламеняющимся 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 хранят в соответствии с требованиями к хранению легковоспламеняющихся жидкостей и кислот, изложенными в [1].

6.7 Ёмкости со сливами после заполнения транспортируют на городскую свалку в специально отведенное 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 2,4-Д проводят 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 сроков 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 Часть пробы для анализа, подготовленной по 9.2.1, помещают с помощью ложки или шпателя в бюкс и взвешивают в бюксе одну навеску пробы массой 20 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 серной кислоты с концентрацией 1 N производят следующим образом:

- в коническую колбу из термостойкого стекла вместимостью 250 $см^3$, содержащую от 100 до 200 $см^3$ дистиллированной воды, с помощью пробирки вместимостью 15 $см^3$ вносят 14 $см^3$ концентрированной серной кислоты;
- раствор охлаждают до температуры рабочего помещения и переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$; объём раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой.

9.3.3 Приготовление рабочего раствора ортофосфорной кислоты с концентрацией 0, 5 % (объёмных) производят следующим образом:

- в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, содержащую 199 $см^3$ дистиллированной воды, с помощью пипетки вместимостью 1 $см^3$ вносят 1,0 $см^3$ ортофосфорной кислоты;
- полученный раствор тщательно перемешивают и закрывают пробкой.

9.3.4 Приготовление рабочего раствора гидроокиси натрия с концентрацией 1 N производят следующим образом:

- ввзвешивают в бюксе 40 г гидроокиси натрия и переносят его в стакан вместимостью 600 $см^3$, содержащий 300 $см^3$ дистиллированной воды;
- после растворения гидроокиси натрия и охлаждения раствора до температуры рабочего помещения переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят объем раствора до метки на колбе дистиллированной водой.

9.3.5 Приготовление рабочего раствора 2,4-Д с массовой концентрацией 10 мкг/см^3 производят следующим образом:

- в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10 см^3 государственного стандартного образца (ГСО) состава раствора 2,4-Д с массовой концентрацией 100 мкг/см^3;
- объём раствора доводят до метки на колбе ацетоном;
- полученному рабочему раствору 2,4-Д приписывают массовую концентрацию 10 мкг/см^3.

9.3.6 Приготовление рабочего раствора 2,4-Д с массовой концентрацией 1 мкг/см^3 производят следующим образом:

- в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10 см^3 рабочего раствора 2,4-Д с массовой концентрацией 10 мкг/см^3;
- объём раствора доводят до метки на колбе ацетоном;
- полученному рабочему раствору 2,4-Д приписывают массовую концентрацию 1 мкг/см^3.

9.4 Приготовление почвенного экстракта из навески пробы

9.4.1 Экстракция этиловым эфиром

9.4.1.1 Приготовление почвенного экстракта

При экстракции этиловым эфиром приготовление почвенного экстракта производят следующим образом:

- приготовленную по 9.2.2 навеску пробы через воронку помещают в коническую колбу (далее – колба) вместимостью 250 см^3. К навеске пробы добавляют 30 см^3 раствора серной кислоты 1N концентрации и 1 см^3 ацетона; содержимое колбы тщательно перемешивают. Колбу закрывают пробкой и оставляют на 1 ч. В течение этого времени колбу энергично встряхивают вручную 2 или 3 раза;
- через 1 ч в колбу вносят 60 см^3 этилового эфира и колбу с экстракционной смесью встряхивают с частотой 50 Гц на аппарате для встряхивания

проб почвы в течение 30 мин. Переносят содержимое колбы в центрифужную пробирку и производят центрифугирование партии проб в течение 3 мин со скоростью 2000 об/мин*;

- жидкую часть экстракционной смеси (центрифугат) сливают в делительную воронку вестимостью 250 $см^3$, почву из центрифужной пробирки переносят в исходную колбу с помощью 10 $см^3$ раствора серной кислоты 1N концентрации и 1 $см^3$ ацетона, энергично встряхивают вручную в течение 1 или 2 мин, добавляют 20 $см^3$ эфира, закрывают колбу пробкой и производят встряхивание с частотой 50 Гц на аппарате для встряхивания проб почвы в течение 15 мин. Затем содержимое колбы переносят в центрифужную пробирку, производят центрифугирование партии проб в течение 3 мин со скоростью 2000 об/мин. Центрифугат сливают в делительную воронку к первой порции центрифугата, остаток удаляют;

- содержимое делительной воронки осторожно встряхивают от 1 до 2 мин, дают отстояться от 15 до 20 мин, затем нижний водный слой сливают и отбрасывают.

- мерным цилиндром вместимостью 25 или 50 $см^3$ отмеряют 25 $см^3$ рабочего раствора гидроокиси натрия, полученного по 9.3.3, и добавляют к эфирному почвенному экстракту, оставшемуся в делительной воронке. Содержимое делительной воронки энергично встряхивают от 1 до 2 мин. Эфирный слой отделяют и отбрасывают;

9.4.1.2 Очистка почвенного экстракта

Очистку полученного по 9.4.1.1 почвенного экстракта производят следующим образом:

- отбирают 20 $см^3$ хлороформа и добавляют его к водно-щелочному слою, оставшемуся в делительной воронке. Содержимое делительной

* При отсутствии центрифуги центрифугирование можно заменить фильтрованием через бумажный фильтр. Во время фильтрования воронку с фильтром следует прикрыть фольгой для уменьшения испарения эфира.

воронки энергично встряхивают от 1 до 2 мин, после разделения слоёв нижний хлороформный слой удаляют;

- к очищенному почвенному экстракту добавляют 1 $см^3$ концентрированной серной кислоты, встряхивают и выдерживают от 10 до 15 мин, затем добавляют 30 $см^3$ эфира, энергично встряхивают от 1 до 2 мин и оставляют до разделения слоёв;

- водный слой сливают в стакан (или колбу), оставляя в делительной воронке неразрушившуюся эмульсию;

- взвешивают от 10 до 15 г натрия сернокислого, подготовленного по А.1.11 (приложение А), и переносят его в воронку диаметром 56 или 75 мм с предварительно помещённым в неё кусочком обезжиренной ваты, препятствующей высыпанию натрия сернокислого;

- натрий сернокислый в воронке смачивают эфиром до появления 1-й капли;

- воронку помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ и сливают в неё через верх делительной воронки эфирный слой, фильтруя его через натрий сернокислый;

- водный слой из стакана (или колбы) возвращают в делительную воронку, добавляют 20 $см^3$ эфира, встряхивают от 1 до 2 мин и оставляют до разделения слоёв. Затем водный слой сливают и отбрасывают, эфирный слой фильтруют в коническую колбу, содержащую первую порцию почвенного экстракта через использованный ранее натрий сернокислый, объединяя эфирные почвенные экстракты;

- натрий сернокислый промывают 1 или 2 $см^3$ эфира, присоединяя смыв к объединённому эфирному почвенному экстракту.

9.4.1.3 Концентрирование почвенного экстракта

Концентрирование эфирного почвенного экстракта, полученного по 9.4.1.2, производят следующим образом:

- очищенный по 9.4.1.2 эфирный почвенный экстракт переносят из конической колбы в отгонную колбу ротационного испарителя вместимостью

250 см^3. Отгонную колбу ротационного испарителя присоединяют к ротационному испарителю, помещают на водяную баню с температурой воды от 20 °С до 25 °С и концентрируют до уменьшения объёма эфирного почвенного экстракта от 5 до 7 см^3;

- при отсутствии ротационного испарителя концентрирование эфирного почвенного экстракта проводят с помощью колб с г-образным отводом. Часть эфирного почвенного экстракта переносят из конических колб в колбы с г-образным отводом в таком количестве, чтобы было заполнено не более 2/3 объёма колбы. Затем колбы с г-образным отводом помещают на водяную баню с температурой воды от 35 °С до 40 °С и выдерживают до уменьшения объёма экстракта от 5 до 7 см^3.

- оставшийся в конических колбах эфирный почвенный экстракт приливают к остатку в колбах с г-образным отводом, ополаскивают конические колбы 1 или 2 см^3 эфира, сливая его в колбы с г-образным отводом и продолжают концентрирование до объёма от 5 до 7 см^3.

- сконцентрированный эфирный почвенный экстракт, с помощью пипетки переносят в пробирку; колбу – отгонную или с г-образным отводом ополаскивают 1 или 2 см^3 эфира, смыв присоединяют к эфирному почвенному экстракту в пробирке;

- проводят испарение эфирного почвенного экстракта при температуре рабочего помещения до объёма от 0,5 до 1,0 см^3, затем с помощью пипетки с грушей эфир в пробирке отдувают досуха.

9.4.1.4 Этерификация 2,4-Д

Этерификацию 2,4-Д, содержащейся в эфирном почвенном экстракте, производят следующим образом:

- к сухому остатку в пробирке, полученному по 9.4.1.3, добавляют 1 см^3 этилового или 4 см^3 бутилового спирта, затем 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты. Пробирку с реакционной смесью закрывают пробкой и

помещают в кипящую водяную баню так, чтобы в воде находилась 1/2 часть пробирки;

- пробирку выдерживают при температуре водяной бани от 95 °С до 100 °С в течение 30 мин, затем вынимают из водяной бани и охлаждают до температуры рабочего помещения;

- реакционную смесь из пробирки переносят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$, в пробирку, в которой находилась реакционная смесь, приливают 5 $см^3$ н-гексана (далее – гексан), встряхивают и переносят этот гексан в делительную воронку с реакционной смесью, добавляют к реакционной смеси в делительной воронке еще 5 $см^3$ гексана, 20 $см^3$ дистиллированной воды, очищенной по А.1.11 (приложение А), и встряхивают делительную воронку от 2 до 3 мин;

- после разделения слоёв (от 3 до 5 мин) водный слой сливают в стакан, а гексановый слой сливают в пробирку вместимостью 15 или 20 $см^3$, фильтруя его через натрий сернокислый, подготовленный по А.1.12 (приложение А), от 3 до 5 г которого помещено в воронку на подложку из обезжиренной ваты;

- водный слой из стакана переносят в делительную воронку, добавляют 5 $см^3$ гексана, встряхивают от 2 до 3 мин и после разделения слоёв водный слой отбрасывают, гексановый слой присоединяют к его первой порции, фильтруя в пробирку, содержащую гексановый слой через ранее использованный натрий сернокислый;

- гексановый экстракт, содержащий этиловый или бутиловый эфир 2,4-Д, испаряют до объёма от 5 до 7 $см^3$ при температуре рабочего помещения и проводят выполнение измерений методом ГЖХ.

Если при выполнении измерений на хроматограмме обнаружены пики коэкстрактивных веществ, совпадающие по времени удерживания с пиком этилового или бутилового эфира 2,4-Д, проводят очистку гексанового экстракта, содержащего этиловый или бутиловый эфир 2,4-Д, серной кислотой.

Для этого гексановый экстракт, содержащий эфир 2,4-Д, переносят в делительную воронку вместимостью 25 $см^3$, добавляют от 1 до 2 $см^3$ концентрированной серной кислоты, содержимое делительной воронки энергично встряхивают и оставляют до разделения слоёв (от 10 до 15 мин). Нижний кислотный слой сливают и отбрасывают, очищенный гексановый экстракт сливают в пробирку. При проведении очистки гексанового экстракта, очистке подвергают и соответствующий градуировочный раствор, с помощью которого проводят расчёты.

9.4.2 Экстракция смесью раствора ортофосфорной кислоты и ацетона

9.4.2.1 Экстракцию из почвы 2,4-Д смесью раствора ортофосфорной кислоты и ацетона производят следующим образом:

а) навеску пробы массой 10 г, приготовленную по 9.2.2, помещают в коническую колбу (далее – колба 1) вместимостью 250 $см^3$, приливают 10 $см^3$ раствора ортофосфорной кислоты 0,5 %-ной концентрации и 50 $см^3$ ацетона. Колбу 1 закрывают и встряхивают с частотой 50 Гц на аппарате для встряхивания проб почвы в течение 1 ч;

б) содержимое колбы 1 отстаивают от 1 до 5 мин и жидкую часть фильтруют в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ (далее – колба 2) через бумажный фильтр, помещённый в воронку;

в) к оставшейся в колбе 1 почве добавляют 15 $см^3$ ацетона и 4 $см^3$ раствора ортофосфорной кислоты 0,5 %-ной концентрации, тщательно перемешивают, отстаивают и жидкую часть сливают через ранее использованный бумажный фильтр в колбу 2 с фильтратом;

г) оставшуюся в колбе 1 почву промывают дважды смесью ацетона и раствора ортофосфорной кислоты 0,5 %-ной концентрации, по 19 $см^3$ каждая порция смеси (15 $см^3$ ацетона и 4 $см^3$ раствора ортофосфорной кислоты), фильтруя каждый раз жидкую часть через ранее использованный бумажный фильтр в колбу 2 с фильтратом;

д) объединённый экстракт (смесь ацетона с раствором ортофосфорной кислоты), полученный по перечислениям а), б), в), г) 9.4.2.1, переносят в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$, добавляют 200 $см^3$ дистиллированной воды и 75 $см^3$ хлороформа, встряхивают от 2 до 3 мин и оставляют для разделения слоёв от 10 до 15 мин. После разделения слоёв нижний хлороформный слой сливают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ (далее – колба 3), куда предварительно внесено от 15 до 20 г натрия сернокислого;

е) к водно-ацетоновой смеси, оставшейся в делительной воронке, добавляют 25 $см^3$ хлороформа, встряхивают и хлороформ сливают к первой порции экстракта, полученного по перечислению д) 9.4.2.1. Колбу 3 закрывают и полученный хлороформный экстракт оставляют над натрием сернокислым от 2 до 3 часов.

9.4.2.2 Полученный по перечислению е) 9.4.2.1 хлороформный экстракт 2,4-Д переносят из колбы 3 через бумажный фильтр, помещённый в воронку, в отгонную колбу ротационного испарителя вместимостью 250 $см^3$ или в колбу с г-образным отводом.

9.4.2.3 Колбу 3 с оставшимся натрием сернокислым ополаскивают хлороформом (от 5 до 7 $см^3$) и сливают его через ранее использованный бумажный фильтр в отгонную колбу ротационного испарителя или в колбу с г-образным отводом.

9.4.2.4 Проводят концентрирование хлороформного экстракта по 9.4.1.3. Температура воды в водяной бане при концентрировании хлороформного экстракта с помощью ротационного испарителя составляет от 40 °С до 45 °С, при использовании колб с г-образным отводом – от 70 °С до 75 °С.

9.4.2.5 Этерификацию 2,4-Д, содержащейся в хлороформном экстракте, а также дальнейшие операции проводят в соответствии с 9.4.1.4.

9.5 Приготовление градуировочных растворов эфиров 2,4-Д

9.5.1 Градуировочные растворы эфиров 2,4-Д готовят путем этерификации 2,4-Д, содержащейся в почвенных экстрактах, извлечённых из КО, в которые предварительно внесены растворы, содержащие различные массовые концентрации 2,4-Д с учётом различной массовой доли 2,4-Д в анализируемых пробах.

9.5.2 Отбор ФП для приготовления КО проводят по 9.1.2. Почва, используемая для приготовления КО, должна быть аналогична по составу анализируемой почве.

9.5.3 Массовая доля 2,4-Д в различных КО после внесения растворов 2,4-Д должна составлять, мг/кг:

- 0,1 (1 ПДК);
- 1,0 (10 ПДК);
- 10,0 (100 ПДК).

Готовят по 3 КО с одинаковой массовой долей 2,4-Д.

9.5.4 Внесение в КО растворов 2,4-Д проводят согласно РД 52.18.103 следующим образом:

- в каждый их трёх бюксов с навесками КО вносят от 4 до 6 $см^3$ дистиллированной воды; бюксы плотно закрывают и оставляют на время от 20 до 28 ч;

- в каждую навеску КО с помощью пипетки вместимостью 1 $см^3$ вносят по 1 $см^3$ ГСО состава раствора 2,4-Д с массовой концентрацией 100 мкг/$см^3$, перемешивают почву от 5 до 10 мин, закрывают бюксы и оставляют на время от 20 до 28 ч;

- открывают бюксы и выдерживают почву до воздушно-сухого состояния от 1 до 3 сут;

- проводят экстракцию и этерификацию 2,4-Д согласно 9.4.1 или 9.4.2.

9.5.5 Гексановые экстракты эфира 2,4-Д из трёх КО объединяют. Объединённый гексановый экстракт эфира 2,4-Д из трёх КО с общим содержанием

массовой доли 2,4-Д 300 мкг переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Объём раствора доводят до метки на колбе гексаном. Полученному градуировочному раствору приписывают массовую концентрацию 2,4-Д 3 мкг/см^3. Отбирают 1 см^3 этого раствора, переносят в пробирку вместимостью 10 см^3 и добавляют 2 см^3 гексана. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию 2,4-Д 1 мкг/см^3. Растворы с массовой концентрацией 2,4-Д 1 и 3 мкг/см^3 используют при анализе проб с содержанием массовой доли 2,4-Д от 2,5 до 10,0 мг/кг, то есть от 25 до 100 ПДК.

9.5.6 В 3 навески КО вносят по 1 см^3 рабочего раствора 2,4-Д с массовой концентрацией 10 мкг/см^3; остальные операции выполняют в соответствии с 9.5.4-9.5.4.1. Объединённый гексановый экстракт эфира 2,4-Д из трёх КО с общим содержанием массовой доли 2,4-Д 30 мкг переносят в градуированную пробирку вместимостью 20 см^3. Объём раствора доводят до 20 см^3 гексаном. Полученному градуировочному раствору приписывают массовую концентрацию 2,4-Д 1,5 мкг/см^3 и используют его при анализе проб с содержанием массовой доли 2,4-Д от 0,5 до 2,45 мг/кг, то есть от 5,0 до 24,5 ПДК.

9.5.7 В 3 навески КО вносят по 1 см^3 рабочего раствора 2,4-Д с массовой концентрацией 1 мкг/см^3; остальные операции выполняют в соответствии с 9.5.4-9.5.4.1. Объединённый гексановый экстракт эфира 2,4-Д из трёх КО с общим содержанием массовой доли 2,4-Д 3 мкг переносят в градуированную пробирку вместимостью 20 см^3. Объём раствора доводят до 20 см^3 гексаном. Полученному градуировочному раствору приписывают массовую концентрацию 2,4-Д 0,5 мкг/см^3 и используют его при анализе проб с содержанием массовой доли 2,4-Д от 0,05 до 0,50 мг/кг, то есть от 0,5 до 5 ПДК.

9.6 Условия хранения реактивов, рабочих растворов 2,4-Д, градуировочных растворов, почвенных экстрактов

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

9.6.2 Растворы 2,4-Д хранят в холодильнике при температуре не более +12 °С.

9.6.3 Растворы 2,4-Д с массовой концентрацией от 100 до 10 мкг/см^3 хранят не более 0,5 года.

9.6.4 Растворы 2,4-Д с массовой концентрацией от 0,2 до 1,0 мкг/см^3 хранят не более 1 мес.

9.6.5 Градуировочные растворы любой массовой концентрации хранят не более 7 сут.

9.6.6 Почвенные экстракты хранят в холодильнике при температуре не более +12 °С.

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 бланковое («холостое», т.е. исключающее почву) определение.

10.2.1 Если на хроматограмме «холостого» опыта обнаружен пик, совпадающий по времени удерживания с пиком определяемого эфира 2,4-Д, необходимо путём постадийного исследования установить и устранить причину загрязнения.

10.2.2 Перед выполнением измерений устанавливают линейный диапазон детектирования (ЛДД) отдельно для этилового и бутилового эфиров 2,4-Д.

10.2.3 Операции по 10.2 – 10.2.2 проводят в соответствии с А.2 – А.3 (приложение А).

10.3 Для установления ЛДД готовят серию градуировочных растворов этилового (или бутилового) эфира 2,4-Д, 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.

10.3.1 Серию градуировочных растворов готовят путем разбавления градуировочного раствора с массовой концентрацией 3 мкг/см^3, приготовленного по 9.5.4-9.5.5.

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

10.4 Проверку наличия ЛДД проводят систематически 1 раз в год при постоянно работающей аппаратуре и дополнительно в случае ремонта аппаратуры или длительного её простаивания.

10.5 При отсутствии линейной зависимости между величиной аналитического сигнала и количеством этилового (или бутилового) эфира 2,4-Д, введенного в хроматограф, строят градуировочный график в соответствии с А.4 (приложение А). При определении ЛДД и при построении градуировочного графика массовую концентрацию градуировочных растворов выражают в долях 2,4-Д, внесённой в КО и использованной для получения градуировочных растворов по 9.5.

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

10.6.1 При осуществлении разделения компонентов вводимой аликвоты на насадочной колонке длиной от 1 до 1,5 м внутренним диаметром не более 3 мм рекомендуются следующие параметры выполнения измерений:

- скорость протяжки ленты, мм/ч 600;
- температура испарителя, °С ..... от 200 до 225;
- температура колонки, °С ..... от 180 до 190;
- температура детектора, °С ..... от 230 до 250;
- расход газа-носителя (азота) через колонку, см^3/мин ..... 60.

При указанных параметрах время удерживания на колонке с фазой SE-30 составит для этилового эфира 2,4-Д от 1,6 до 2,2 мин, для бутилового эфира 2,4-Д – от 3,8 до 4,2 мин.

10.6.2 Объём вводимой аликвоты указан в 10.9.

10.6.3 При использовании капиллярной колонки длиной 30 м внутренним диаметром 0,32 мм, покрытой фенилметилсиликоном DB-1701, толщиной пленки 1 мкм рекомендуются следующие параметры измерений:

- температура испарителя, °С 250;
- температура детектора, °С 300;
- расход газа-носителя (азота) через колонку, $см^3$/мин ..... от 1 до 2;
- температуру колонки программируют следующим образом:

  1) начальная изотерма ..... при 170 °С в течение 2 мин;

  2) нагрев ..... со скоростью 5 °С/мин до 260 °С;

  3) изотерма ..... при 260 °С в течение 10 мин.

10.6.4 При условиях, указанных в 10.6.3, время удерживания этилового эфира 2,4-Д, определяемое с помощью градуировочного раствора, составляет от 15 до 16 мин.

10.7 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.

10.8 После выхода хроматографа на рабочий режим и стабилизации нулевой линии вводят в хроматограф аликвоту градуировочного раствора требуемой массовой концентрации.

10.9 Вводят в хроматограф аликвоту почвенного экстракта, объём которой должен быть равен объёму аликвоты градуировочного раствора и

* Выходной сигнал детектора при отсутствии в детекторе анализируемого вещества.

составлять для насадочной колонки 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 – от 1 до 2 мм^3.

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

10.11 В качестве расчётного параметра при обработке хроматограммы используют высоту пика, которая должна быть не менее 10 мм, или площадь пика. Для получения достоверного результата измерения каждый испытуемый раствор подвергают хроматографическому анализу не менее трёх раз.

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 Правильность идентификации эфиров 2,4-Д, обнаруженных в пробе, может быть подтверждена при выполнении измерений:

а) одного эфира 2,4-Д (этилового или бутилового) на двух колонках с разными фазами;

б) двух эфиров 2,4-Д (этилового и бутилового) на одной колонке.

10.12.1 Для выполнения условия согласно перечислению б) 10.12 производят операции 1) или 2):

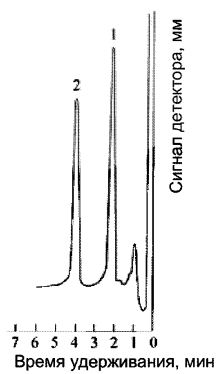
1) гексановый экстракт из анализируемой пробы делят на 2 части. Этерифицируют 2,4-Д, содержащуюся в одной части гексанового экстракта этиловым спиртом, в другой части – бутиловым;

2) отбирают 2 навески пробы, проводят экстракцию 2,4-Д из каждой навески и этерифицируют 2,4-Д, содержащуюся в гексановых экстрактах в одном случае этиловым спиртом, в другом – бутиловым.

10.12.2 Правильность идентификации эфиров 2,4-Д подтверждается, если в результате измерений растворов, полученных после операций согласно перечислениям 1), 2) 10.12.1, время удерживания эфира 2,4-Д в пробе и в соответствующем градуировочном растворе одинаково.

10.12.3 При невыполнении условия, указанного в 10.12.2, обнаруженные вещества не могут быть идентифицированы как эфиры 2,4-Д; в этом случае в рабочем журнале делают запись: «массовая доля 2,4-Д в пробе менее 0,01 мг/кг».

10.13 Пример хроматограммы этилового и бутилового эфиров, полученной с применением насадочной колонки с фазой SE-30, приведён на рисунке 3.



1 – этиловый эфир 2,4-Д; 2 – бутиловый эфир 2,4-Д

Рисунок 3 – Хроматограмма смеси эфиров 2,4 Д на колонке с фазой SE-30

11 Обработка результатов измерений

11.1 Расчёт массовой доли 2,4-Д в пробе X, мг/кг, при наличии ЛДД проводят по формуле

$$X = \frac{C_{гр} \cdot \overline{h}_x \cdot V}{\overline{h}_{гр} \cdot P}, \qquad (1)$$

где $C_{гр}$ – массовая концентрация 2,4-Д в градуировочном растворе, мкг/см^3;

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

V – объём почвенного экстракта, $см^3$;

P – масса навески воздушно-сухой пробы, г.

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 Конечный результат А, мг/кг, представляют по форме в соответствии с МИ 1317

$$A = X \pm \Delta \text{ при } P=0,95, \quad (2)$$

где X – массовая доля 2,4 Д, рассчитанная по формуле (1), мг/кг;

±Δ – границы характеристики погрешности результата измерений, мг/кг.

11.3 Значения приписанных характеристик погрешности измерений приведены в таблице 1.

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

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

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

Примечание – Если высота (площадь) пика на хроматограмме соответствует значению массовой доли 2,4-Д менее нижней границы диапазона измерений (таблица 1), в рабочем журнале делают запись: «массовая доля 2,4-Д в пробе менее 0,01 мг/кг».

12 Контроль точности результатов измерений

12.1 Внутренний оперативный контроль (далее – оперативный контроль) точности результатов измерений (повторяемости, воспроизводимости, погрешности) 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 2,4-Д 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 0,01 до 10,0	0,36·X	0,53·X	$0{,}45\sqrt{X^2 + X_д^{2*}}$
* $X_д$ – измеренное значение массовой доли 2,4-Д 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 2,4-Д, 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

$$r_к = |X_1 - X_2| \le r, \qquad (3)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений массовой доли 2,4-Д 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 2,4-Д, 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

$$R_к = |X_1 - X_2| \le R, \qquad (4)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений массовой доли 2,4-Д 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 $А_д$. Добавкой является рабочий раствор 2,4-Д, приготовленный по 9.3.5, 9.3.6.

12.6.3 Массу 2,4-Д в добавке $А_д$, мкг, рассчитывают по формуле

$$А_д = С_р \cdot V_р, \quad (5)$$

где $С_р$ – массовая концентрация 2,4-Д в рабочем растворе, мкг/см^3;

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

12.6.4 Массовая доля 2,4-Д в контрольной навеске после внесения добавки должна составлять не более 100 % от возможной массовой доли 2,4-Д в пробе без добавки, т.е. в основной навеске.

12.6.5 При отсутствии в пробе 2,4-Д её массовая доля в контрольной навеске после внесения добавки должна быть не менее удвоенной минимально определяемой массовой доли 2,4-Д.

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 2,4-Д в основной навеске X и в контрольной навеске с добавкой $X_д$.

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

$$К_к = | X_д – X – А_д/Р | \le К_д, \quad (6)$$

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

Р – масса навески пробы, г;

$К_д$ – 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 2,4-Д в пробах почвы

13.1 В таблице 3 представлена ориентировочная величина количества рабочего времени, затрачиваемого 1 оператором на единовременное проведение анализа 4 проб почвы при экстракции эфиром.

Таблица 3

Наименование операции	Затрата рабочего времени, ч
Подготовка проб к анализу	0,7
Приготовление рабочих растворов, подготовка к экстракции, встряхивание	3,5
Приготовление градуировочных растворов (после экспозиции КО от 20 до 28 ч)	3,0
Центрифугирование	1,0
Очистка и промывка экстрактов	От 2,0 до 3,0
Концентрирование экстрактов	От 2,0 до 3,0
Этерификация	2,0
Выполнение измерений	От 3,0 до 4,0
Обработка и оформление результатов	2,0
Мытьё посуды	От 2,0 до 3,0
Итого	От 21,2 до 25,2

13.2 В таблице 4 представлена ориентировочная величина количества рабочего времени, затрачиваемого 1 оператором на единовременное проведение анализа 6 проб почвы при экстракции ацетоном.

13.3 В таблице 5 представлена ориентировочная величина количества рабочего времени, затрачиваемого 1 оператором на подготовку и очистку реактивов.

Таблица 4

Наименование операции	Затрата рабочего времени, ч
Подготовка проб к анализу	0,7
Приготовление рабочих растворов, подготовка к экстракции	1,0
Приготовление градуировочных растворов (после экспозиции КО от 20 до 28 ч)	3,0
Экстракция при встряхивании	1,0
Фильтрование экстрактов	1,0
Экстракция хлороформом	2,0
Осушивание экстрактов натрием сернокислым	От 2,0 до 3,0
Фильтрование	0,5
Концентрирование	От 4,0 до 4,5
Этерификация	3,5
Выполнение измерений	От 3,0 до 4,0
Обработка и оформление результатов измерений	От 2,0 до 2,5
Мытьё посуды	От 2,0 до 3,0
Итого	От 25,7 до 29,7

Таблица 5

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 0,3 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 реактивов и проводят операции по А.1.10 – А.1.12.

А.1.10 Очистку растворителей (гексан, ацетон, 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 натрием сернокислым (9.4.1.2) 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 времени от 20 до 30 мин периодически перемешивая, отбрасывают гексан в слив и повторяют эту операцию ещё 2 раза;

---

* Фракция, температура кипения которой ниже температуры кипения гексана.

– 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.

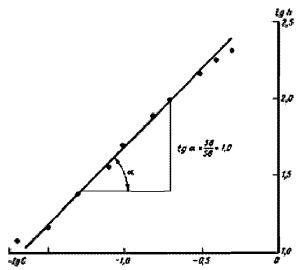


Рисунок А.1 – Зависимость высоты пика от массовой концентрации пестицидов в градуировочном растворе, представленная в логарифмических координатах

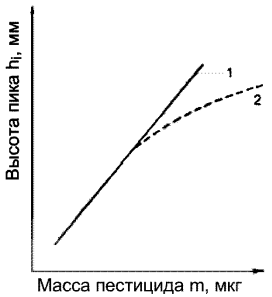
А.3.4 Измерения проводят с использованием наиболее чувствительной шкалы электрометра, что устанавливают в каждом отдельном случае в процессе измерений.

Примечание – Сведения, приведённые в разделах 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].



1 – линейно работающий детектор; 2 – нелинейно работающий детектор

Рисунок А.2 – Градуировочная зависимость между значением массы пестицида в пробе и количественным параметром хроматографического пика

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, 2,4-Д, проба почвы, контроль погрешности измерений

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	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 (метода) измерений
№ 18.12 – 2010

Методика измерений **массовой доли гербицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты 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 52.18.264–2011 «Массовая доля гербицида 2,4–дихлорфеноксиуксусной кислоты в пробах почвы. Методика измерений методом газожидкостной хроматографии» (43 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 № 18.12–2010

Метрологические характеристики
РД 52.18.264–2011 «Массовая доля гербицида 2,4–дихлорфеноксиуксусной кислоты в пробах почвы. Методика измерений методом газожидкостной хроматографии»

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

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
2,4-Д	От 0,01 до 10,0	0,13·X	0,19·X	0.20·X	0,45·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
2,4-Д	От 0,01 до 10,0	0,36·X	0,53·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. 2,8. Тираж 100 экз. Заказ № 37.

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

gost.e-ecolog.ru