МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии
и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.18.649–
2011

МАССОВАЯ ДОЛЯ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОБАХ ПОЧВЫ

Методика измерений методом газожидкостной хроматографии

ОБНИНСК
ФГБУ «ВНИИГМИ-МЦД»
2011

gost.e-ecolog.ru

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.18.649–2011

МАССОВАЯ ДОЛЯ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОБАХ ПОЧВЫ

Методика измерений методом газожидкостной хроматографии

ОБНИНСК
ФГБУ «ВНИИГМИ-МЦД»
2011

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; Г.А. Мошкарова; Ж.Н. Трублаевич, канд. биол. наук; Г.А. Шрайнер; С.Н. Харитонова

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 24.01.2011

4 УТВЕРЖДЁН заместителем Руководителя Росгидромета 26.01.2011

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ выдан ГУ «НПО «Тайфун» № 18.17–2010 от 20.10.2010

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.18.649–2011 от 02.02.2011

7 ВЗАМЕН РД 52.18.649–2003 Методические указания. Определение массовой доли галоидорганических пестицидов в пробах почвы. Методика выполнения измерений методом газожидкостной хроматографии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Термины и определения 4
4 Требования к показателям точности измерений 4
5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам материалам, реактивам 5
6 Метод измерений 9
7 Требования безопасности, охраны окружающей среды 10
8 Требования к квалификации операторов 11
9 Требования к условиям измерений 11
10 Подготовка к выполнению измерений 12
10.1 Требования к отбору и хранению проб 12
10.2 Приготовление рабочих растворов 12
10.3 Приготовление градуировочных растворов и аттестованной смеси пестицидов 13
10.3.1 Приготовление промежуточных растворов 13
10.3.2 Приготовление исходных градуировочных растворов 13
10.3.3 Приготовление аттестованной смеси пестицидов 14
10.4 Подготовка проб к анализу 15
10.5 Экстракция пестицидов из навески пробы 16
10.6 Концентрирование почвенного экстракта 18
10.7 Устранение мешающего влияния коэкстрактивных веществ 18
10.8 Условия хранения реактивов, рабочих и градуировочных, растворов почвенных экстрактов 21
11 Порядок выполнения измерений 21
12 Обработка результатов измерений 25
13 Контроль точности результатов измерений 28

14 Затрата рабочего времени на определение массовой доли пестицидов в пробах почвы 31
Приложение А (справочное) Проверка чистоты и очистка реактивов, бланковые определения, установление ЛДД, построение градуировочного графика 33
Библиография 39
Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.17–2010

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ ДОЛЯ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОБАХ ПОЧВЫ

Методика измерений методом газожидкостной хроматографии

Дата введения – 2012 – 01 – 01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает экспресс-методику выполнения измерений (далее – методика) массовой доли галоидорганических пестицидов инсектоакарицидов (далее – пестициды): п,п'-ДДТ, его метаболита п,п'-ДДЭ; альфа- и гамма- изомеров гексахлорциклогексана (далее – альфа-ГХЦГ и гамма-ГХЦГ); гексахлорбензола (далее – ГХБ); гербицида трифлуралина – в чернозёмных, лесных, пойменных, подзолистых, каштановых почвах методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Методика обеспечивает оперативное проведение массовых анализов объединённых проб почвы (далее – проба) и предназначена для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за остаточным количеством пестицидов в почве.

1.2 Методика позволяет определить массовую долю пестицидов в следующих диапазонах, мг/кг:

- п,п'-ДДТ – от 0,05 до 10,00;
- п,п'-ДДЭ – от 0,03 до 10,00;
- альфа-ГХЦГ – от 0,02 до 10,00;
- гамма-ГХЦГ – от 0,02 до 10,00;
- ГХБ – от 0,02 до 10,00;
- трифлуралин – от 0,05 до 10,00.

Примечание – Предельно допустимая (для ГХБ и трифлуралина – ориентировочно допустимая) концентрация пестицидов в почве, указанная в ГН 1.2.2701, составляет, мг/кг:

- п,п'-ДДТ, п,п'-ДДЭ суммарно – 0,1;
- альфа-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ суммарно – 0,1;
- ГХБ – 0,03;
- трифлуралин – 0,1.

1.3 Методика распространяется на все препаративные формы*, содержащие в качестве действующего вещества** (ДВ) пестициды, перечисленные в 1.1 с различными торговыми наименованиями***, наиболее распространённые из которых указаны в таблице 1.

Таблица 1

Наименование ДВ пестицида*	Торговое наименование пестицида
1,1-ди-(4-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтан	ДДТ, полидофен**
Гексахлорциклогексан, гаммагексан**, гамматиурам**	Гамма-изомер ГХЦГ, креолин, линдан, гексахлоран
Гексахлорбензол	ГХБ, гексахлорбензол, гексатиурам**, гаммагексан**
Трифлуралин	Гербитреф, дигермин, нитран, нитран П, нитран Ш, олитреф, продате, трефлан, трефлон, трифлуралин, трифлюрекс, флюран, фортресс**
* Наименования ДВ по номенклатуре Международной организации по стандартизации (International Standartization Organization – ISO) (ИСО) или Международного союза по теоретической и прикладной химии (International Union of PURE and Applied Chemistry –IUPAC) (ИЮПАК). ** Смесь двух ДВ.	

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

---

* Содержит ДВ (от 2 % до 80 %) и наполнитель, способствующий контакту ДВ с вредными организмами.

** Биологически активная часть пестицида, использование которой в виде различных препаративных форм приводит к воздействию на тот или иной вид вредного организма.

*** Наименование препаративной формы, данное производителем.

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 испытании образцов продукции и контроле их параметров

МИ 2334–95 Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

МИ 2335–2003 Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

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

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

РД 52.18.180–2001 Методические указания. Определение массовой доли галоидорганических пестицидов п,п′-ДДТ, п,п′-ДДЭ, альфа-ГХЦГ,

гамма-ГХЦГ, трифлуралина в пробах почвы. Методика выполнения измерений методом газожидкостной хроматографии

РД 52.18.578–97 Методические указания. Массовая доля суммы изомеров полихлорбифенилов в пробах почвы. Методика выполнения измерений методом газожидкостной хроматографии

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 5.

3 Термины и определения

В настоящем руководящем документе применяют следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **пестициды:** Химические препараты, используемые для борьбы с вредителями и болезнями сельскохозяйственных культур и с сорняками.

3.2 **инсектоакарициды:** Пестициды, уничтожающие одновременно насекомых и клещей.

3.3 **гербициды:** Пестициды, уничтожающие нежелательную травянистую растительность в посевах культурных растений.

4 Требования к показателям точности измерений

4.1 Погрешность измерений соответствует приписанным характеристикам, приведённым в таблице 2.

4.2 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.

Таблица 2 – Приписанные характеристики погрешности измерений

Наименование пестицида	Диапазон измеряемых значений массовой доли 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 точности методики (границы, в которых находится погрешность) ±Δ, мг/кг, при P=0,95
п,п′-ДДТ	От 0,05 до 10,00	0,14 · X	0,20 · X	0,40 · X
п,п′- ДДЭ	От 0,03 до 10,00			
альфа-ГХЦГ	От 0,02 до 10,00			
гамма-ГХЦГ	От 0,02 до 10,00			
ГХБ	От 0,02 до 10,00			
Трифлуралин	От 0,05 до 10,00			

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

5.1 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 аналитические с наибольшим пределом взвешивания 200 г и пределом допустимой погрешности не более ± 2 мг по ГОСТ Р 53228–2008;

– хроматограф газовый с детектором по типу электронного захвата (далее – хроматограф) с колонками газохроматографическими насадочными стеклянными длиной от 1 до 2 м с внутренним диаметром от 2 до 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 МШ-10 М вместимостью 1 и 10 мм^3 по ТУ 2.833.106–90;

– цилиндры исполнения 1 или 3, вместимостью 10; 25; 50; 100; 250 см^3, 2-го класса точности по ГОСТ 1770–74;

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

– пипетки типа 1, исполнения 1, вместимостью 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 измерений от 0 °С до +150 °С с 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 2.

5.2 При выполнении измерений применяют следующие вспомогательные устройства:

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

– воронки типа ВД исполнения 1, номинальной вместимостью 25; 100; 250 см^3 по ГОСТ 25336–82;

– стаканы типа В исполнения 1, номинальной вместимостью 50; 100; 250; 400 см^3 по ГОСТ 25236–82;

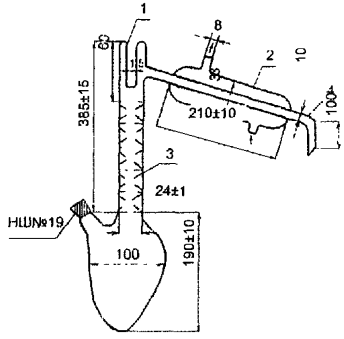
– стаканчики типа СВ с взаимозаменяемым конусом 14/8; 24/10 по ГОСТ 25336–82 (далее – бюксы);

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

– баня водяная по ТУ 64-1-2850–76;

– холодильник типа ХШ исполнения 1 длиной кожуха 200 мм по ГОСТ 25336–82;

– установка для перегонки органических растворителей с основными размерами, указанными на рисунке 1, или колба Фаворского номинальной вместимостью 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

– чашки выпарные типа ЧВК исполнения 1, вместимостью 50 см^3 по ГОСТ 25336–82;

– 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;

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

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

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

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

Примечание – Допускается применение вспомогательных устройств другого типа, имеющих метрологические характеристики, обеспечивающие точность измерений, указанную в таблице 2.

5.3 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;

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

– вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

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

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

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

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

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

– хроматон N-Super зернения от 0,125 до 0,160 мм, или от 0,160 до 0,200 мм с нанесённой жидкой фазой SE-30, или XE-60, или OV-17 в количестве 5 %;

– государственный стандартный образец состава п,п′-ДДТ с аттестованным значением массовой доли основного вещества не менее 99 % ГСО 7379–97;

– государственный стандартный образец состава раствора п,п'-ДДЭ с аттестованным значением массовой концентрации 100 мкг/см^3 ГСО 7387–97;

– государственный стандартный образец состава альфа-ГХЦГ с аттестованным значением массовой доли основного вещества 99,7 % ГСО 8542–2004;

– государственный стандартный образец состава раствора гамма-ГХЦГ с аттестованным значением массовой концентрации 100 мкг/см^3 ГСО 7308–96;

– государственный стандартный образец состава трифлуралина с аттестованным значением массовой доли основного вещества 99,3 % ГСО 7722–99;

– государственный стандартный образец состава ГХБ с аттестованным значением массовой доли основного вещества 99,8 % ГСО 7495–98.

Примечание – Допускается применение реактивов и материалов другого типа, имеющих метрологические характеристики, обеспечивающие точность измерений, указанную в таблице 2.

6 Метод измерений

6.1 Метод измерений основан на извлечении пестицидов из почвы, их идентификации и определении массовой доли в пробе.

6.1.1 Извлечение пестицидов из почвы производят путём экстракции смесью ацетона с н-гексаном (далее – гексан) с последующей очисткой гексановой фракции концентрированной серной кислотой; в гексановой фракции после нейтрализации серной кислоты натрием двууглекислым определяют массовую концентрацию инсектоакарицидов, перечисленных в 1.1.

Из сернокислотной фракции выделяют гербицид трифлуралин путём реэкстракции в гексан; гексановую фракцию, содержащую трифлуралин, подвергают ГЖХ-анализу.

6.1.2 Идентификацию пестицидов проводят по времени удерживания, устанавливаемому с помощью градуировочного раствора.

6.1.3 Определение массовой доли пестицидов в пробе проводят методом ГЖХ с использованием детектора типа электронного захвата с применением разделительных фаз различной полярности путём сравнения высоты (площади) пика анализируемого и градуировочного растворов.

6.2 Минимально детектируемая масса пестицидов в аликвоте объёмом 4 мм^3 составляет, нг:

- п,п'-ДДТ – от 0,04 до 0,06;
- п,п'-ДДЭ – от 0,02 до 0,03;
- альфа-ГХЦГ – от 0,004 до 0,006;
- гамма-ГХЦГ – от 0,004 до 0,006;
- ГХБ – от 0,004 до 0,006;
- трифлуралин – от 0,05 до 0,10.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

7.1 Безопасность труда при проведении анализов обеспечивают в соответствии с [1].

7.2 При работе с вредными веществами необходимо соблюдать требования ГОСТ 12.1.007.

7.3 При выполнении анализов необходимо соблюдать осторожность при работе с концентрированной серной кислотой, пестицидами, органическими растворителями и другими химическими веществами. Недопустимо отбирать растворы в пипетку ртом.

Работы с органическими растворителями (изопропиловый спирт, гексан, ацетон), относящимся 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.

7.4 Оператор должен пройти инструктаж о мерах предосторожности при работе с электрическими приборами. Помещение, в котором проводят анализы, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

7.5 При приготовлении разбавленных растворов серной кислоты необходимо строго соблюдать правило, предписывающее добавлять серную кислоту в воду (а не наоборот).

7.6 Сливы* органических растворителей, кислот и щелочей категорически запрещается выливать в канализацию.

7.7 Сливы помещают в отдельные стеклянные бутыли или пластмассовые канистры, которые хранят в соответствии с требованиями к хранению легковоспламеняющихся жидкостей и кислот, изложенными в [1]. Ёмкости со сливами после заполнения транспортируют на городскую свалку или сливают их содержимое в специальные ёмкости, находящиеся на территории организации.

8 Требования к квалификации операторов

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

9 Требования к условиям измерений

9.1 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.

9.2 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 почвенном экстракте коэкстрактивных (попутно экстрагирующихся) веществ.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Требования к отбору и хранению проб

10.1.1 Отбор проб для определения массовой доли пестицидов проводят по ГОСТ 17.4.3.01 и РД 52.18.156.

10.1.2 Пробы, высушенные до воздушно-сухого состояния, определяемого по ГОСТ 5180, как состояние равновесия с влажностью и температурой окружающего воздуха, хранят при нормальных условиях (9.1) в лабораторном помещении в упаковке из картона, ткани, крафт-бумаги или кальки.

Примечание – Недопустимо использование для хранения проб пластмассовых материалов.

10.1.3 Контроль срока хранения проб проводят согласно РД 52.18.103.

10.2 Приготовление рабочих растворов

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

10.2.2 Приготовление рабочего раствора серной кислоты, насыщенной натрием сернокислым, производят следующим образом:

– в коническую термостойкую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают от 50 до 100 $см^3$ концентрированной серной кислоты и добавляют от 10 до 25 г (до получения насыщенного раствора) натрия сернокислого, подготовленного по А.1.11 (приложение А);

– содержимое колбы осторожно перемешивают вращательными движениями от 1 до 2 мин и оставляют на 30 мин;

– через 30 мин на дне колбы должно остаться небольшое количество кристаллов нерастворенного натрия сернокислого.

10.2.3 Приготовление рабочего раствора натрия двууглекислого 5 %-й массовой концентрации производят следующим образом:

– на весах высокого класса точности взвешивают в бюксе 5 г натрия двууглекислого и помещают навеску в колбу вместимостью 250 $см^3$;

– вводят в колбу 95 $см^3$ дистиллированной воды;

– содержимое колбы перемешивают вращательными движениями до полного растворения навески.

10.3 Приготовление градуировочных растворов и аттестованной смеси пестицидов

10.3.1 Приготовление промежуточных растворов

Приготовление промежуточных растворов п,п′-ДДТ, альфа-ГХЦГ, трифлуралина и ГХБ с массовой концентрацией 100 мкг/$см^3$ производят следующим образом:

– на весах специального класса точности взвешивают в бюксах по 10 мг государственных стандартных образцов (ГСО) каждого из поименованных пестицидов и переносят их с помощью гексана в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$;

– после растворения навесок объём растворов доводят до метки на колбе гексаном;

– каждому из промежуточных растворов приписывают массовую концентрацию 100 мкг/$см^3$.

10.3.2 Приготовление исходных градуировочных растворов

10.3.2.1 Приготовление исходных градуировочных растворов п,п′-ДДЭ и гамма-ГХЦГ с массовой концентрацией 1 мкг/$см^3$ производят следующим образом:

– в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ отбирают по 1 $см^3$ ГСО каждого из поименованных пестицидов с массовой концентрацией 100 $мкг/см^3$;

– объём растворов доводят до метки на колбе гексаном;

– каждому исходному градуировочному раствору приписывают массовую концентрацию 1 $мкг/см^3$.

10.3.2.2 Приготовление исходных градуировочных растворов п,п'-ДДТ, альфа-ГХЦГ, трифлуралина и ГХБ с массовой концентрацией 1 $мкг/см^3$ производят следующим образом:

– в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ отбирают по 1 $см^3$ промежуточных растворов каждого из поименованных пестицидов, приготовленных по 10.3.1;

– объём растворов доводят до метки на колбе гексаном;

– каждому исходному градуировочному раствору приписывают массовую концентрацию 1 $мкг/см^3$.

10.3.2.3 Приготовление исходных градуировочных растворов трифлуралина и ГХБ с массовой концентрацией 0,20 $мкг/см^3$ производят следующим образом:

– в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ отбирают по 10 $см^3$ растворов трифлуралина и ГХБ с массовой концентрацией 1 $мкг/см^3$, приготовленных по 10.3.2.2;

– объём растворов доводят до метки на колбе гексаном;

– каждому исходному градуировочному раствору приписывают массовую концентрацию 0,20 $мкг/см^3$.

10.3.3 Приготовление аттестованной смеси пестицидов

10.3.3.1 Приготовление аттестованной смеси пестицидов (АСП) п,п'-ДДТ, п,п'-ДДЭ, альфа-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ и ГХБ производят следующим образом:

– в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают исходные градуировочные растворы, приготовленные по 10.3.2.1–10.3.2.2 в количествах: 10 $см^3$

раствора п,п'-ДДТ с массовой концентрацией 1 мкг/см^3, 5 см^3 раствора п,п'-ДДЭ с массовой концентрацией 1 мкг/см^3, 1 см^3 раствора гамма-ГХЦГ с массовой концентрацией 1 мкг/см^3, 1 см^3 раствора альфа-ГХЦГ с массовой концентрацией 1 мкг/см^3, 1 см^3 раствора ГХБ с массовой концентрацией 1 мкг/см^3;

– объём раствора доводят до метки на колбе гексаном;

– полученной АСП приписывают массовую концентрацию каждого пестицида, мкг/см^3:

п,п'-ДДТ – 0,20;
п,п'-ДДЭ – 0,10;
гамма-ГХЦГ – 0,02;
альфа-ГХЦГ – 0,02;
ГХБ – 0,02.

Оценку погрешности приготовления исходных градуировочных растворов пестицидов и АСП производят в соответствии с МИ 2334.

10.4 Подготовка проб к анализу

10.4.1 Из пробы, подготовленной по 10.1.2, отбирают методом квартования пробу для анализа массой от 200 до 300 г. Из неё тщательно удаляют корни и другие инородные частицы, после чего почву растирают в фарфоровой ступке и просеивают через почвенное сито с диаметром отверстий не более 0,5 мм.

10.4.2 Часть пробы для анализа, подготовленной по 10.4.1, помещают с помощью ложки или шпателя в бюкс, на весах высокого класса точности взвешивают в бюксе одну навеску пробы массой 10 г и через воронку помещают её в коническую колбу вместимостью 250 см^3.

10.4.3 В коническую колбу с навеской пробы добавляют 5 см^3 ацетона и 5 см^3 дистиллированной воды. Колбу закрывают притёртой пробкой, тщательно перемешивают вручную вращательными движениями от 1 до 2 мин и оставляют закрытой от 10 до 15 мин.

10.5 Экстракция пестицидов из навески пробы

10.5.1 Экстракцию пестицидов из навески пробы производят следующим образом:

– отбирают 10 $см^3$ гексана (количество гексана должно быть строго отмерено с помощью пипетки вместимостью 10 $см^3$ или мерного цилиндра вместимостью 10 или 25 $см^3$) и вносят в коническую колбу с навеской пробы, подготовленной по 10.4.3;

– смесь в конической колбе встряхивают с частотой 50 Гц на аппарате для встряхивания проб почвы в течение 15 мин;

– после встряхивания жидкую часть смеси сливают в делительную воронку 1 вместимостью 25 $см^3$ или в пробирку 1 с притёртой пробкой вместимостью 20 $см^3$;

– отбирают 2 $см^3$ раствора концентрированной серной кислоты, насыщенной сернокислым натрием, приготовленной по 10.2.2, и добавляют в делительную воронку 1 или в пробирку 1 к жидкой части смеси;

– смесь в делительной воронке 1 (или пробирке 1) осторожно перемешивают в течение 2 мин вручную и оставляют на 10 мин;

– после разделения фаз из пробирки 1 сливают верхнюю гексановую фракцию в градуированную пробирку 2 вместимостью 20 $см^3$ с притёртой пробкой; из делительной воронки 1 осторожно сливают нижний слой серной кислоты в другую делительную воронку 2 вместимостью 250 $см^3$, куда предварительно помещено 100 $см^3$ дистиллированной воды, получая в делительной воронке 2 сернокислотную фракцию экстракта и оставляя гексановую фракцию в делительной воронке 1;

– к гексановой фракции в пробирке 2 или в первоначально использованной делительной воронке 1 добавляют 4 $см^3$ раствора натрия двууглекислого 5 %-й массовой концентрации, осторожно встряхивают 1 мин, периодически осторожно открывая пробку, оставляют от 5 до 10 мин до разделения слоёв и отделяют верхний гексановый слой, перенося его в другую градуированную пробирку 3 вместимостью 20 $см^3$. Если измерения проводят

через 1 или 2 ч после экстракции, то гексановый слой не отделяют от водного раствора натрия двууглекислого. Аликвоту отбирают прямо из гексанового слоя и вводят в хроматограф;

– полученный гексановый экстракт (далее – почвенный экстракт) подготовлен к проведению измерений массовой концентрации ГХБ, гамма-ГХЦГ, альфа-ГХЦГ, п,п′-ДДТ, п,п′-ДДЭ методом ГЖХ.

10.5.2 Выделение трифлуралина из сернокислотной фракции экстракта производят следующим образом:

– сернокислотную фракцию экстракта, находящуюся в делительной воронке 2, перемешивают от 1 до 2 мин и оставляют на 5 мин,

– к содержимому делительной воронки 2 добавляют от 5 до 7 $см^3$ гексана;

– содержимое делительной воронки 2 встряхивают от 2 до 3 мин, периодически открывая пробку, и оставляют на время от 5 до 10 мин до разделения слоёв;

– водный слой сливают в стакан, гексановый слой сушат фильтрованием через натрий сернокислый по 10.5.3;

– водный слой из стакана ещё раз переносят в делительную воронку 2 и аналогичным образом проводят экстракцию ещё 2 раза, каждый раз добавляя по 5 $см^3$ гексана; каждый раз гексановый слой сушат фильтрованием через первоначально использованный натрий сернокислый. Полученные экстракты объединяют;

– объединённый почвенный экстракт подготовлен к проведению измерений массовой концентрации трифлуралина методом ГЖХ.

10.5.3 Фильтрование через натрий сернокислый производят следующим образом:

– на весах высокого класса точности взвешивают от 3 до 5 г натрия сернокислого, подготовленного по А.1.12 (приложение А), и переносят его в воронку диаметром 56 или 75 мм, в которую предварительно помещён кусочек обезжиренной ваты, препятствующей высыпанию натрия сернокислого;

– натрий сернокислый в воронке смачивают гексаном в количестве от 5 до 7 $см^3$ (до появления 1-й капли);

– воронку с натрием сернокислым помещают в пробирку вместимостью 20 $см^3$;

– почвенный экстракт фильтруют через натрий сернокислый.

Примечание – Недопустимо попадание натрия сернокислого в фильтрат.

10.6 Концентрирование почвенного экстракта

Если при выполнении измерений почвенного экстракта высота пика составляет менее 10 мм, то проводят концентрирование почвенного экстракта путём испарения на водяной бане при температуре от 40 °С до 50 °С до уменьшения объёма почвенного экстракта от 3 до 5 $см^3$. Испарение проводят из пробирок вместимостью 10 или 20 $см^3$. Дальнейшее испарение до объёма от 1 до 2 $см^3$ проводят при комнатной температуре.

10.7 Устранение мешающего влияния коэкстрактивных веществ

10.7.1 Из мешающих коэкстрактивных веществ, детектируемых детектором типа электронного захвата, устраняют влияние не определяемых методикой хлорорганических пестицидов, фосфорорганических пестицидов, серы и сероорганических соединений. Время удерживания этих веществ по отношению к времени удерживания п,п′-ДДЭ с применением насадочных колонок длиной 1 м и фаз SE-30 и XE-60 приведено в РД 52.18.180.

10.7.2 Устранение мешающего влияния пентахлорнитробензола и фосфорорганических пестицидов диметоата, диазинона, актеллика, метафоса, детектируемых с помощью детектора типа электронного захвата, производят очисткой экстрактов серной кислотой по РД 52.18.180, РД 52.18.578.

10.7.3 Устранение мешающего влияния серы и сероорганических соединений, а также других веществ, таких как галовакс, полихлорбифенилы,

терфенилы, полихлорнафталины, гексахлорпараксилол проводят по РД 52.18.180, РД 52.18.578.

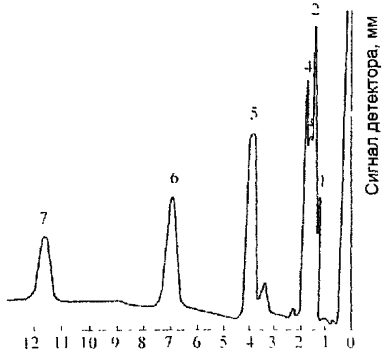
10.7.4 Выявление и устранение влияния не определяемых методикой хлорорганических пестицидов производят при использовании насадочных колонок различной полярности с учётом следующих факторов:

– при работе с двумя колонками можно разделить определяемые пестициды, а также установить наличие в анализируемой пробе дилора и бета-ГХЦГ;

– на колонке с фазой SE-30 мешающее влияние на определение гамма-ГХЦГ оказывает бета-ГХЦГ, так как они имеют одинаковое время удерживания;

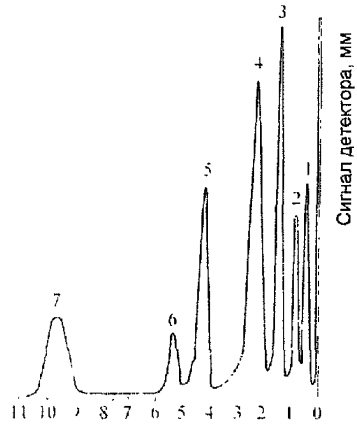
– на колонке с фазой ХЕ-60 мешающее влияние на определение п,п′-ДДЭ и гамма-ГХЦГ оказывают соответственно бета-ГХЦГ и дилор вследствие незначительной (менее 1 мин) разницы времени удерживания;

– примеры хроматограмм, полученных с использованием фазы SE-30 и фазы ХЕ-60 при разной длине колонок, приведены на рисунках 2 – 4.



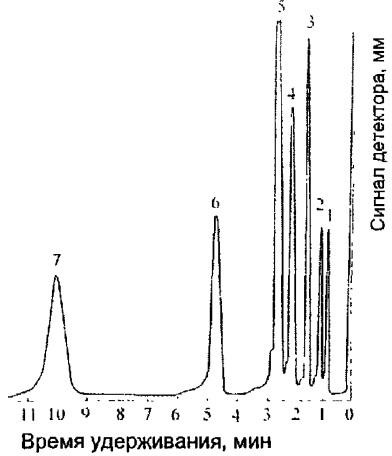
1 – трифлуралин; 2 – альфа-ГХЦГ; 3 – ГХБ;
4 – гамма-ГХЦГ + бета-ГХЦГ; 5 – дилор; 6 – п,п′-ДДЭ; 7 – п,п′-ДДТ

Рисунок 2 – Хроматограмма гексанового раствора смеси пестицидов при неподвижной фазе SE-30, длине колонки 1 м



1 – ГХБ; 2 – трифлуралин; 3 – альфа-ГХЦГ;
4 – дилор + гамма-ГХЦГ; 5 – п,п′-ДДЭ; 6 – бета-ГХЦГ; 7 – п,п′-ДДТ

Рисунок 3 – Хроматограмма гексанового раствора смеси пестицидов при неподвижной фазе ХЕ-60, длине колонки 1 м



1 – ГХБ; 2 – трифлуралин; 3 – альфа-ГХЦГ;
4 – гамма-ГХЦГ; 5 – дилор; 6 – п,п′-ДДЭ + бета-ГХЦГ; 7 – п,п′-ДДТ

Рисунок 4 – Хроматограмма гексанового раствора смеси пестицидов при неподвижной фазе ХЕ-60, длине колонки 2 м

10.8 Условия хранения реактивов, рабочих и градуировочных растворов, почвенных экстрактов

10.8.1 Реактивы хранят в склянках с притёртыми пробками, с наклеенными этикетками, в лабораторном помещении при нормальных условиях (9.1).

10.8.2 Рабочие растворы серной кислоты, насыщенной натрием сернокислым, и натрия двууглекислого хранят не более 14 сут.

10.8.3 Градуировочные растворы хранят в холодильнике при температуре не выше +12 °С.

10.8.4 Градуировочные растворы с массовой концентрацией пестицидов от 100 до 200 мкг/см^3 хранят не более 1 г.

10.8.5 Градуировочные растворы с массовой концентрацией пестицидов от 1 до 2 мкг/см^3 хранят не более 6 мес.

10.8.6 Градуировочные растворы с массовой концентрацией пестицидов от 0,02 до 0,20 мкг/см^3 хранят не более 1 мес.

10.8.7 Почвенные экстракты хранят в холодильнике при температуре не выше +10 °С.

11 Порядок выполнения измерений

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

11.2 Перед новой партией проб, при замене растворителя или реактивов проводят следующие операции:

– бланковое («холостое») определение для проверки чистоты реактивов и материалов, включающее все операции анализа, но без пробы;

– если пики на хроматограмме «холостого» опыта совпадают по времени удерживания хотя бы с одним пиком какого-либо из определяемых пестицидов, необходимо путём постадийного исследования установить, какой из реактивов загрязнён, и провести его очистку или заменить аналогичным из другой партии реактивов;

– установление линейного диапазона детектирования (ЛДД), то есть линейной зависимости между величиной аналитического сигнала и массой пестицида, введённого в хроматограф, для каждого измеряемого пестицида;

– установление ЛДД проводят систематически 1 раз в 1 год при постоянно работающей аппаратуре и дополнительно в случае ремонта аппаратуры или длительного её простаивания;

– при отсутствии ЛДД строят градуировочный график зависимости высоты пика пестицида от его массовой концентрации;

– проведение расчётов с помощью градуировочного графика возможно при соблюдении равенства объёма аликвот почвенного экстракта и градуировочного раствора.

Операции проводят в соответствии с [2] и приложением А.

11.3 В таблице 3 приведён пример параметров, при которых проводят выполнение измерений массовой доли пестицидов при скорости протяжки ленты 10 мм/мин и силе тока на рабочей шкале электрометра от $20 \cdot 10^{-12}$ до $100 \cdot 10^{-12}$ А с использованием насадочных колонок длиной 1 и 2 м с различными наполнителями.

Таблица 3

Параметры выполнения измерений	Значение параметров выполнения измерений при длине колонки, м, и следующих наполнителях			
	1			2
	SE-30	OV-17	XE-60	XE-60
Расход газа-носителя (азота), $см^3$/мин:				
через колонку	От 50 до 60	От 50 до 60	От 50 до 60	От 32 до 36
через детектор	От 40 до 80	От 40 до 80	От 40 до 80	От 70 до 100
Температура, °С:				
колонки	От 200 до 210	От 200 до 210	От 190 до 210	От 210 до 215
испарителя	От 220 до 230	От 220 до 230	От 210 до 230	От 230 до 240
детектора	От 240 до 250	От 240 до 250	От 240 до 250	От 270 до 300

Абсолютное и относительное время удерживания пестицидов при указанных в таблице 3 параметрах выполнения измерений приведено в таблице 4.

Таблица 4

Наименование пестицида	Значение абсолютного, мин, и относительного к п,п′-ДДЭ времени удерживания при длине колонки, м, и следующих наполнителях					
	1				2	
	SE-30		XE-60		XE-60	
	Абсолютное	Относительное	Абсолютное	Относительное	Абсолютное	Относительное
ГХБ	1,8	0,26	1,2	0,13	1,47	0,23
Трифлуралин	1,3	0,23	0,8	0,18	1,80	0,28
Альфа-ГХЦГ	1,5	0,22	1,3	0,29	2,35	0,37
Гамма-ГХЦГ	1,8	0,26	1,8	0,41	3,08	0,48
п,п′-ДДЭ	6,8	1,00	4,4	1,00	6,40	1,00
п,п′-ДДТ	11,4	1,73	9,4	2,13	13,43	2,10

Примечание – Числовые значения параметров могут меняться.

11.4 При использовании капиллярной колонки типа DB-5 рекомендуются следующие параметры выполнения измерений:

– температура испарителя, °С ..... от 220 до 250;

– температура детектора , °С ..... от 270 до 300;

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

– режим программирования температуры колонки:

1) начальная изотерма ..... при 100 °С в течение 2 мин;

2) нагрев ..... до 160 °С со скоростью 15 °С/мин;

3) нагрев ..... до 270 °С со скоростью 5°С/мин;

4) изотерма ..... при 270 °С в течение 5 мин.

Абсолютное и относительное время удерживания пестицидов при данных параметрах приведено в таблице 5.

Таблица 5 – Абсолютное и относительное время удерживания пестицидов

Наименование пестицида	Значение абсолютного времени удерживания, мин	Значение относительного к п,п′-ДДЭ времени удерживания
п,п′-ДДТ	27,89	1,13
п,п′-ДДЭ	24,67	1,0
Альфа-ГХЦГ	14,97	0,61
Гамма-ГХЦГ	16,31	0,66
ГХБ	15,26	0,62
Трифлуралин	14,27	0,58

11.5 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.

11.6 После выхода хроматографа на рабочий режим и стабилизации нулевой линии в хроматограф вводят аликвоту градуировочного раствора, приготовленного по 10.3.3, определяя время удерживания пестицидов.

11.7 Вводят в хроматограф аликвоту почвенного экстракта.

11.8 Объём аликвоты почвенного экстракта, введённый в хроматограф, должен быть 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 и быть равным объёму аликвоты градуировочного раствора.

11.9 Для получения достоверного результата проводят 3-кратное измерение почвенного экстракта и градуировочного раствора.

11.10 Возникающие после введения растворов аналитические сигналы регистрируются потенциометром, записываются самописцем на ленте или

* Выходной сигнал детектора при отсутствии в детекторе анализируемого вещества.

при использовании компьютерных систем сбора и обработки хроматографических данных автоматически обрабатываются и могут быть выведены на экран дисплея компьютера в виде графического изображения – пика.

11.11 В качестве расчётного параметра при обработке хроматограммы используют высоту пика, которая должна быть не менее 10 мм, или площадь пика. При высокой массовой концентрации пестицида в растворе высота (площадь) пика не должна выходить за пределы ЛДД.

11.12 При высоте пика менее 10 мм выполняют операции по 10.6.

Если после операций по 10.6 величина аналитического сигнала соответствует значению массовой доли какого-либо пестицида менее нижней границы диапазона измерений, указанного в таблице 2, в рабочем журнале делают запись: «массовая доля (наименование пестицида) в пробе менее (величина нижней границы диапазона измерений)».

11.13 Расчёты по площади пика проводят с использованием соответствующей компьютерной программы обработки результатов.

11.14 При превышении верхнего предела аттестованных диапазонов измеряемых значений экстракты проб разбавляют гексаном.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Расчёт массовой доли пестицидов (за исключением трифлуралина) в пробе X, мг/кг, при наличии ЛДД проводят с использованием результатов измерений на колонке, где аналитический сигнал не искажён мешающим влиянием коэкстрактивных веществ по формуле

$$X = \frac{C \cdot \bar{h}_x \cdot R \cdot 10}{\bar{h}_{гр} \cdot P}, \qquad (1)$$

где C – массовая концентрация пестицида в градуировочном растворе, мкг/см^3;

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

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

P – масса навески воздушно-сухой пробы, г;

R – коэффициент пересчёта, определяемый согласно РД 52.18.103 и отражающий потери пестицидов на всех стадиях анализа, рассчитывают по формуле

$$R = \frac{m_{внес}}{m_{обнар}}, \quad (2)$$

где $m_{внес}$ – масса пестицида, внесённая в навеску пробы, мкг;

$m_{обнар}$ – масса пестицида, обнаруженная в навеске пробы, мкг.

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

12.2 Расчёт массовой доли трифлуралина в пробе X_1, мг/кг, при наличии ЛДД проводят по формуле

$$X_1 = \frac{C \cdot \bar{h}_x \cdot R \cdot V}{\bar{h}_{гр} \cdot P}, \quad (3)$$

где V – объём почвенного экстракта, $см^3$.

12.3 При высокой массовой доле пестицидов в почве, когда высота пика выходит за пределы установленного ЛДД, производят разбавление почвенного экстракта. Расчёт массовой доли пестицидов в пробе X_2, мг/кг, за исключением трифлуралина, проводят по формуле

$$X_2 = \frac{C \cdot \bar{h}_{xp} \cdot R \cdot 10 \cdot (W+1)}{\bar{h}_{гр} \cdot P}, \quad (4)$$

где $\bar{h}_{xp}$ – величина аналитического сигнала разбавленного почвенного экстракта;

W – объём гексана, добавленного к 1 $см^3$, взятому из почвенного экстракта, $см^3$;

1 – объём почвенного экстракта, отобранного для разведения, $см^3$.

12.4 Расчёт массовой доли трифлуралина в пробе X_3, мг/кг, при разбавлении почвенного экстракта, проводят по формуле

$$X_3 = \frac{C \cdot \bar{h}_{x\rho} \cdot R \cdot (W+1)}{\bar{h}_{гр} \cdot P}. \quad (5)$$

12.5 Если почвенный экстракт подвергают концентрированию по 10.6, расчёт массовой доли пестицидов в пробе почвы при наличии ЛДД проводят по формуле

$$X = \frac{C \cdot \bar{h}_x \cdot V \cdot M}{\bar{h}_{гр} \cdot P}, \quad (6)$$

где $M = \frac{V_2}{V_1}$; (7)

V_1 и V_2 – объём почвенного экстракта соответственно до и после концентрирования, $см^3$.

12.6 При отсутствии ЛДД расчёт массовой доли пестицидов в пробе почвы X_4, мг/кг, проводят с помощью градуировочного графика по формуле

$$X_4 = \frac{C \cdot V}{P}, \quad (8)$$

где C – массовая концентрация пестицида в почвенном экстракте, определённая по градуировочному графику, $мкг/см^3$.

12.7 Конечный результат определения массовой доли пестицидов в пробе почвы A, мг/кг, представляют по форме в соответствии с МИ 1317:

$$A = X_i \pm \Delta, \text{ при } P=0,95, \quad (9)$$

где X_i – массовая доля пестицида в пробе почвы, рассчитанная по формулам (1) – (8), мг/кг;

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

12.8 Значения приписанных характеристик погрешности измерений приведены в таблице 2.

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

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

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

13 Контроль точности результатов измерений

13.1 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 6.

13.2 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.

Таблица 6 – Значения пределов повторяемости, воспроизводимости, погрешности измерений при P=0,95

Наименование пестицида	Диапазон измеряемых значений массовой доли 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 $K_д$
п,п'-ДДТ	От 0,05 до 10,0	0,39·X	0,55·X	$0,40\sqrt{X^2 + X_д^{2*}}$
п,п'-ДДЭ	От 0,03 до 10,0			
гамма-ГХЦГ	От 0,02 до 10,0			
альфа-ГХЦГ	От 0,02 до 10,0			
ГХБ	От 0,02 до 10,0			
Трифлуралин	От 0,05 до 10,0			

* $X_д$ – измеренное значение массовой доли пестицида в пробе с добавкой.

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

13.3 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).

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

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

$$r_к = |X_1 - X_2| \le r, \qquad (10)$$

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

r – предел повторяемости, определяемый по таблице 6 для $X = \frac{X_1 + X_2}{2}$, мг/кг.

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

13.4.1 Выполняют анализ двух навесок пробы, отобранных по 13.4, 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.)

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

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

$$R_к = |X_1 - X_2| \le R, \quad (11)$$

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

R – предел воспроизводимости, определяемый по таблице 6 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.

13.5 При выполнении условий, указанных в 13.3.2, 13.4.3, окончательным результатом может служить среднее арифметическое значение результатов измерений двух параллельных навесок пробы.

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

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

13.6.2 В контрольную навеску вносят добавку $A_д$. Добавкой является АСП, приготовленная по 10.3.3.

13.6.3 Массу пестицидов в добавке $A_д$, мкг, рассчитывают по формуле

$$A_д = C_{АСП} \cdot V_{АСП}, \quad (12)$$

где $C_{АСП}$ – массовая концентрация пестицидов в АСП, мкг/см^3;

$V_{АСП}$ – объём внесённой АСП, см^3.

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

13.6.5 При отсутствии пестицидов в основной пробе их массовая доля в контрольной навеске после внесения добавки должна быть не менее удвоенной минимально определяемой массовой доли пестицидов.

13.6.6 Внесение добавки проводят согласно РД 52.18.103.

13.6.7 Проводят в одно время и в одинаковых условиях определение массовой доли пестицидов в основной навеске X и в контрольной навеске с добавкой $X_д$.

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

$$K_к = | X_д - X - A_д/P | \le K_д, \quad (13)$$

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 6.

13.7 Если какое-либо из условий, указанных в 13.3.2, 13.4.3 и 13.6.8 не выполняется, измерения повторяют с использованием других навесок пробы. При повторном невыполнении условия выясняют причины неудовлетворительного результата и устраняют их.

14 Затрата рабочего времени на определение массовой доли пестицидов в пробах почвы

14.1 В таблице 7 представлена ориентировочная величина количества рабочего времени, затрачиваемого 1 оператором на единовременное проведение анализа 6 проб почвы.

При использовании двух колонок различной полярности для проверки правильности идентификации пестицидов время выполнения измерений должно быть удвоено.

Таблица 7

Наименование операции	Затрата рабочего времени, ч
Приготовление рабочих и градуировочных растворов	2,0
Подготовка проб к анализу	0,7
Экстракция пестицидов из проб	1,0
Очистка и нейтрализация экстрактов	0,7
Концентрирование экстрактов*	1,0
Выделение трифлуралина из слоя серной кислоты	2,8
Выполнение измерений	3,0
Обработка и оформление результатов измерений	1,5
Мытьё посуды	2,0
Итого	14,7
* Включают в расчёт затраты рабочего времени при низком содержании пестицидов в экстракте.	

14.2 В таблице 8 представлена ориентировочная величина количества рабочего времени, затрачиваемого 1 оператором на подготовку и очистку реактивов.

Таблица 8

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 11;

– 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 заведомо 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 веществ, время удерживания которых совпадает со временем удерживания определяемых пестицидов, проводят очистку реактивов или материалов.

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

А1.9. 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 10.5.3 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 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 5, 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 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.

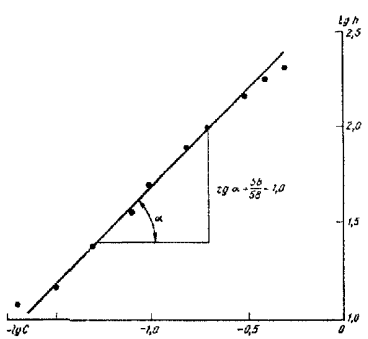


Рисунок А.1 – Зависимость высоты пика от массовой концентрации пестицидов в градуировочном растворе, представленная в логарифмических координатах

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].

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].

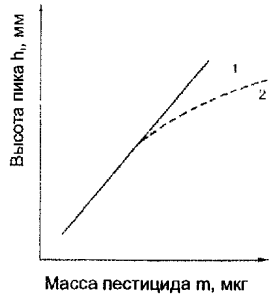


Рисунок А.2 – Градуировочная зависимость между значением массы пестицида в пробе и количественным параметром хроматографического пика линейно (1) и нелинейно (2) работающего детектора

Библиография

[1] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. – Л.: Гидрометеоиздат, 1983. – С.161–189

[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, 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
№ 18.17–2010

Методика измерений массовой доли галоидорганических пестицидов n,n'-ДДТ, n,n'-ДДЭ, альфа-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, ГХБ, трифлуралина 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. 649-2011 «Массовая доля галоидорганических пестицидов n,n'-ДДТ, n,n'-ДДЭ, альфа-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, ГХБ, трифлуралина в пробах почвы. Методика измерении методом газожидкостнои хроматографии» (44 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**

Приложение
к Свидетельству об аттестации методики (метода) измерений № 18.17—2010

Метрологические характеристики
РД 52.18. 649—2011 «Массовая доля галоидорганических пестицидов п,п'-ДДТ, п,п'-ДДЭ, альфа-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, трифлуралина в пробах почвы. Методика измерений методом газожидкостной хроматографии»

Погрешность измерений и ее составляющих (значения показателей повторяемости, воспроизводимости 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 точности методики (границы, в которых находится погрешность), при P=0,95 ±Δ, мг/кг
п, п'-ДДТ	от 0,05 до 10,0	0,14·X	0,20·X	0,40·X
п, п'-ДДЭ	от 0,03 до 10,0			
альфа-ГХЦГ	от 0,02 до 10,0			
гамма-ГХЦГ	от 0,02 до 10,0			
ГХБ	от 0,02 до 10,0			
Трифлуралин	от 0,05 до 10,0			

* 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
п, п'-ДДТ	от 0,05 до 10,0	0,39·X	0,55·X
п, п'-ДДЭ	от 0,03 до 10,0		
альфа-ГХЦГ	от 0,02 до 10,0		
гамма-ГХЦГ	от 0,02 до 10,0		
ГХБ	от 0,02 до 10,0		
Трифлуралин	от 0,05 до 10,0		

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 120 экз Заказ № 42

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

gost.e-ecolog.ru