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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.18.180–
2011

МАССОВАЯ ДОЛЯ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ П,П′-ДДТ, П,П′-ДДЭ, АЛЬФА-ГХЦГ, ГАММА-ГХЦГ, ТРИФЛУРАЛИНА 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 «Тайфун» (ГУ «НПО «Тайфун»)

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

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 24.01.2011

4 УТВЕРЖДЁН заместителем Руководителя Росгидромета 26.01.2011

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ выдано ГУ «НПО «Тайфун» № 18.10–2010 от 20.10.2010

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.18.180–2011 от 02.02.2011

7 ВЗАМЕН 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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Требования к показателям точности измерений 3
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам 4
5 Метод измерений 9
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 9
7 Требования к квалификации операторов 10
8 Требования к условиям измерений 11
9 Подготовка к выполнению измерений 11
9.1 Требования к отбору и хранению проб 11
9.2 Подготовка проб к анализу 12
9.3 Приготовление рабочих растворов 12
9.4 Приготовление исходных градуировочных растворов и аттестованной смеси пестицидов 14
9.5 Экстракция пестицидов из навески пробы 15
9.6 Экстракция пестицидов гексаном и ацетоном при нагревании и увлажнении почвы водой 15
9.7 Концентрирование экстракта из навески пробы 17
9.8 Очистка и промывка гексанового экстракта 19
9.9 Экстракция пестицидов гексаном и ацетоном при встряхивании и увлажнении почвы водным раствором аммония хлористого 21
9.10 Экстракция пестицидов ацетоном при встряхивании и увлажнении почвы водным раствором аммония хлористого 23
9.11 Выделение трифлуралина из слоя серной кислоты 24
9.12 Устранение мешающего влияния коэкстрактивных веществ 25
9.13 Условия хранения реактивов, рабочих и градуировочных растворов, почвенных экстрактов 34

10 Порядок выполнения измерений 35
11 Обработка результатов измерений 39
12 Контроль точности результатов измерений 41
13 Затрата рабочего времени на определение массовой доли пестицидов в пробах почвы 45
Приложение А (справочное) Проверка чистоты и очистка реактивов, бланковые определения, установление ЛДД, построение градуировочного графика 46
Библиография 52
Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 18.10–2010

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ ДОЛЯ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ П,П′-ДДТ, П,П′-ДДЭ, АЛЬФА-ГХЦГ, ГАММА-ГХЦГ, ТРИФЛУРАЛИНА В ПРОБАХ ПОЧВЫ

Методика измерений методом газожидкостной хроматографии

Дата введения – 2012 – 01 – 01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее – методика) массовой доли галоидорганических пестицидов п,п′-ДДТ, п,п′-ДДЭ, альфа-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, трифлуралина (далее – пестициды) в объединённых пробах почвы (далее – проба) методом газожидкостной хроматографии и предназначен 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 0,01 до 10;

– п,п'-ДДЭ – от 0,005 до 10,0;

– альфа-ГХЦГ – от 0,01 до 10,0;

– гамма-ГХЦГ – от 0,01 до 10,0;

– трифлуралин – от 0,05 до 10,0.

Примечание – Предельно допустимая (для 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;

– трифлуралин – 0,1.

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

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

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 52.18.166–89 Методические указания. Охрана природы. Почвы. Требования к способам извлечения пестицидов и регуляторов роста растений из проб почвы

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

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 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
п,п′-ДДТ	От 0,01 до 10,0	0,14·X	0,19·X	0,10·X	0,40·X
п,п′-ДДЭ	От 0,005 до 10,0	0,14·X	0,20·X	0,18·X	0,45·X
Альфа-ГХЦГ	От 0,01 до 10,0	0,19·X	0,26·X	0,17·X	0,56·X
Гамма-ГХЦГ	От 0,01 до 10,0	0,19·X	0,26·X	0,13·X	0,54·X
Трифлуралин	От 0,05 до 10,0	0,14·X	0,19·X	0,20·X	0,44·X

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;

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

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

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений:

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

– хроматограф газовый с детектором по типу электронного захвата ТУ 1.550.150–85 (далее – хроматограф);

– колонки газохроматографические насадочные стеклянные длиной от 1,0 до 2,0 м с внутренним диаметром от 2 до 3 мм по ТУ 1.550.150–85 или капиллярные длиной 30 м с внутренним диаметром от 0,25 до 0,32 мм (далее – колонки);

– микрошприцы типа МШ-10М вместимостью 1, 10 мм^3 по ТУ 2.833.106–90;

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

– пробирки исполнения 2 вместимостью 10, 15, 20, 25 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:

– колбы типа Кн исполнения 1, с взаимозаменяемым конусом 29/32 номинальной вместимостью 100, 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 25336–82;

– 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;

– колбы круглодонные типа К исполнения 1 номинальной вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 25336–82;

– колбы с г-образным отводом вместимостью от 40 до 60 $см^3$ для концентрирования гексановых экстрактов с основными размерами, приведёнными на рисунке 1;

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

– колбы типа О номинальной вместимостью 50 $см^3$, с взаимозаменяемым конусом 14/23 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;

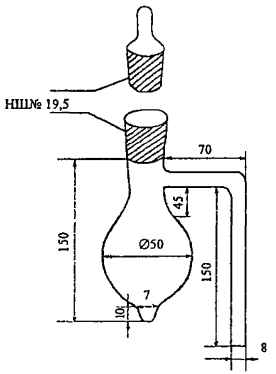


Рисунок 1 – Колба с г-образным отводом для концентрирования экстрактов

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

– обратные холодильники с основными размерами, указанными на рисунках 2–4;

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

– баня водяная по ТУ 64-1-2850–76;

– установка для перегонки органических растворителей с основными размерами, приведёнными на рисунке 2, или колба Фаворского номинальной вместимостью 500 $см^3$ по ГОСТ 25336–82;

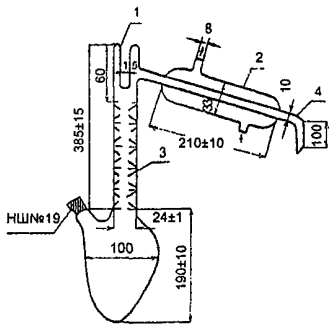
– аппарат для встряхивания проб почвы АВУ-1 по ТУ 64-1-2451–72;

– магнитная мешалка ММ-3М по ТУ 25-11-834–73;

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

– ротационный испаритель ИР-1 М2 по ТУ 25-1173.102–84;

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



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

Рисунок 2 – Установка для перегонки органических растворителей

– плитка электрическая с закрытой спиралью мощностью 800 Вт;

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

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

4.3 При выполнении измерений применяют следующие 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;

– гептан нормальный эталонный по ГОСТ 25828–83;

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

– спирт изопропиловый абсолютированный по ГОСТ 9805–84;

– вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

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

– натрий сернистокислый, ч.д.а., по ГОСТ 195–77;

– аммоний хлористый, х.ч., по ГОСТ 3773–72;

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

– калия гидроокись, х.ч., по ГОСТ 24363–80 ;

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

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

– тетрабутиламмоний (далее – ТБА) сернокислый, 15 %-ный раствор по ТУ 6-09-06-719–77;

– бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026–76;

– бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181–76;

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

– хроматон N-AW-DMCS или N-AW-HMDS зернения от 0,125 до 0,160 мм, или от 0,16 до 0,20 мм с нанесённой жидкой фазой SE-30, или XE-60, или OV-17 в количестве 5 %;

– государственный стандартный образец состава раствора п,п′-ДДТ с аттестованным значением массовой концентрации 100 мкг/см^3 ГСО 7302–96;

– государственный стандартный образец состава раствора п,п′-ДДЭ с аттестованным значением массовой концентрации 100 мкг/см^3 ГСО 7301–96;

– государственный стандартный образец состава раствора альфа-ГХЦГ с аттестованным значением массовой концентрации 100 мкг/см^3 ГСО 8024–94;

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

– государственный стандартный образец состава раствора трифлуралина (трефлан) с аттестованным значением массовой концентрации 100 мкг/см^3 ГСО 7317–96.

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

5 Метод измерений

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

5.1.1 Извлечение пестицидов из почвы производят путём их экстракции ацетоном или смесью ацетона с н-гексаном (далее – гексан) и концентрирования экстракта с последующей его очисткой серной кислотой.

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

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

5.2 Минимально детектируемая масса пестицидов в аликвоте 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;
- трифлуралин – от 0,05 до 0,10.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

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

6.3 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), 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.

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

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

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

6.7 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 их содержимое сливают в специальные ёмкости, находящиеся на территории организации.

7 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.

---

* Отработанные растворы.

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.

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;

– наличия в экстракте пробы коэкстрактивных (попутно экстрагирующихся) веществ.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Требования к отбору и хранению проб

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

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

Примечание – Недопустимо использование для хранения проб пластмассовых материалов.

9.1.3 Контроль сроков хранения проб проводят согласно РД 52.18.103.

9.2 Подготовка проб к анализу

9.2.1 Из воздушно-сухой пробы, отобранной по 9.1.1 и подготовленной по 9.1.2, отбирают методом квартования пробу для анализа массой от 200 до 300 г. Из неё тщательно удаляют корни и другие инородные тела, после чего почву растирают в 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 навеску пробы массой 10 г.

9.3 Приготовление рабочих растворов

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

9.3.2 Приготовление рабочего раствора смеси ТБА сернокислого с массовой концентрацией 34 мг/см^3 и натрия сернистокислого с массовой концентрацией 250 мг/см^3 производят следующим образом:

– в колбу вместимостью 250 см^3 с помощью градуированной пробирки вместимостью 15 см^3 помещают 12 см^3 раствора ТБА сернокислого с массовой концентрацией 15 % и добавляют 38 см^3 дистиллированной воды с помощью цилиндра вместимостью 50 см^3;

– взвешивают в бюксе 12,5 г натрия сернистокислого и вводят в раствор ТБА сернокислого;

– полученный раствор помещают в делительную воронку вместимостью 100 см^3, отбирают 20 см^3 гексана и вводят его в делительную воронку с раствором;

– смесь встряхивают вручную от 3 до 5 мин;

– после разделения слоёв водную фракцию сливают в стакан, гексановую фракцию отбрасывают в слив. Водную фракцию возвращают в делительную воронку и ещё дважды последовательно встряхивают с двумя порциями гексана по 20 см^3 каждая;

– очищенный гексаном водный раствор смеси ТБА сернокислого и натрия сернистокислого используют для обработки экстрактов почвы с целью устранения воздействия мешающих веществ – серы и сероорганических соединений.

Примечание – Приготовление водного раствора смеси ТБА сернокислого и натрия сернистокислого и его очистку гексаном проводят в день обработки экстрактов почвы.

9.3.3 Приготовление рабочего раствора серной кислоты 50 %-ной массовой концентрации производят следующим образом:

– в коническую термостойкую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают 50 $см^3$ дистиллированной воды;

– отбирают 27 $см^3$ концентрированной серной кислоты и вводят её в дистиллированную воду, осторожно помешивая раствор стеклянной палочкой;

– полученный раствор охлаждают до температуры рабочего помещения.

9.3.4 Приготовление рабочего раствора серной кислоты 1 %-ной массовой концентрации производят следующим образом:

– в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают от 20 до 30 $см^3$ дистиллированной воды;

– отбирают 1 $см^3$ раствора серной кислоты 50 %-ной массовой концентрации (9.3.3) и вводят в дистиллированную воду, осторожно помешивая содержимое колбы круговыми движениями;

– объём раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой.

9.3.5 Приготовление рабочего раствора аммония хлористого 1%-ной массовой концентрации или натрия двууглекислого 1 %-ной массовой концентрации производят следующим образом:

– взвешивают в бюксе 1 г аммония хлористого или натрия двууглекислого и помещают навеску в колбу вместимостью 250 $см^3$;

– отбирают 99 $см^3$ дистиллированной воды и вводят в ту же колбу;

– содержимое колбы перемешивают вращательными движениями до полного растворения навески.

9.4 Приготовление исходных градуировочных растворов и аттестованной смеси пестицидов

9.4.1 Приготовление исходных градуировочных растворов пестицидов с массовой концентрацией 1 мкг/см^3 производят следующим образом:

– в мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают пипетками вместимостью 1 см^3 по 1 см^3 государственных стандартных образцов (ГСО) состава раствора п,п'-ДДТ, п,п'-ДДЭ, альфа-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, трифлуралина с массовой концентрацией 100 мкг/см^3;

– объём растворов доводят до метки на колбе гексаном;

– каждому из исходных градуировочных растворов приписывают массовую концентрацию 1 мкг/см^3.

9.4.2 Приготовление исходного градуировочного раствора трифлуралина с массовой концентрацией 0,2 мкг/см^3 производят следующим образом:

– в мерную колбу вместимостью 50 см^3 пипеткой вместимостью 10 см^3 отбирают 10 см^3 исходного градуировочного раствора трифлуралина с массовой концентрацией 1 мкг/см^3, приготовленного по 9.4.1;

– объём раствора доводят до метки на колбе гексаном;

– полученному исходному градуировочному раствору приписывают массовую концентрацию трифлуралина 0,2 мкг/см^3.

9.4.3 Приготовление аттестованной смеси пестицидов (АСП) п,п´-ДДТ, п,п´-ДДЭ, альфа-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ производят следующим образом:

– в мерную колбу вместимостью 50 см^3 отбирают: 10 см^3 исходного градуировочного раствора п,п'-ДДТ с массовой концентрацией 1 мкг/см^3, 5 см^3 исходного градуировочного раствора п,п'-ДДЭ с массовой концентрацией 1 мкг/см^3, 1 см^3 исходного градуировочного раствора гамма-ГХЦГ с массовой концентрацией 1 мкг/см^3, 1 см^3 исходного градуировочного раствора альфа-ГХЦГ с массовой концентрацией 1 мкг/см^3;

– объём раствора доводят до метки на колбе гексаном;

– полученному градуировочному раствору смеси пестицидов приписывают наименование АСП с массовой концентрацией каждого пестицида, мкг/см^3:

– п,п′-ДДТ – 0,20;

– п,п′-ДДЭ – 0,10;

– гамма-ГХЦГ – 0,02;

– альфа-ГХЦГ – 0,02.

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

9.5 Экстракция пестицидов из навески пробы

9.5.1 Требуемая полнота извлечения пестицидов, которая зависит от физико-химических свойств почвы, в одних случаях может быть достигнута при её увлажнении дистиллированной водой и экстракции при комнатной температуре, в других случаях требуются более жёсткие условия – увлажнение почвы водными растворами солей или экстракция при нагревании.

9.5.2 Тип экстракции избирают путём сравнения различных способов, изложенных в 9.6, 9.9, 9.10 при анализе двух или трёх контрольных образцов, приготовленных согласно РД 52.18.103, оценивая полноту извлечения пестицидов в соответствии с РД 52.18.166.

9.6 Экстракция пестицидов гексаном и ацетоном при нагревании и увлажнении почвы водой

Экстракцию пестицидов смесью гексана и ацетона при нагревании и увлажнении почвы водой производят следующим образом:

а) навеску пробы, подготовленной по 9.2.2, с помощью лабораторной воронки помещают в круглодонную колбу (далее – колба) вместимостью 250 см^3, добавляют 3 см^3 дистиллированной воды, равномерно распределяя её по поверхности почвы. Колбу закрывают притёртой пробкой и оставляют закрытой от 20 до 28 ч;

б) отбирают 20 см^3 ацетона и вносят в колбу с навеской пробы;

в) отбирают 10 см^3 гексана и вносят в колбу с навеской пробы. При экстракции пестицидов из почв подтипа чернозёмы южные [2] в колбу вносят только 30 см^3 ацетона без гексана;

г) содержимое колбы перемешивают несколькими вращательными движениями;

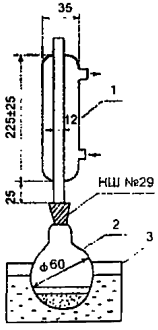
д) подсоединяют колбу поз. 2 к обратному холодильнику поз. 1 в соответствии с рисунком 3 и помещают в водяную баню поз. 3 с температурой воды от 55 °С до 65 °С;

е) проводят выдержку при постоянной подаче холодной воды через обратный холодильник;

ж) через 1 ч колбу вместе с обратным холодильником вынимают из водяной бани и охлаждают от 7 до 10 мин при температуре рабочего помещения;

з) отсоединяют колбу от обратного холодильника и с помощью ацетона в количестве от 5 до 7 см^3 из пипетки смывают внутреннюю и наружную стороны шлифа обратного холодильника, сливая ацетон в колбу;

и) в воронку диаметром 56 или 75 мм помещают бумажный фильтр и смачивают его ацетоном объёмом от 1 до 2 см^3;



1 – обратный холодильник; 2 – колба для экстракции; 3 – водяная баня

Рисунок 3 – Установка для экстракции пестицидов из проб почвы

к) воронку с бумажным фильтром вставляют в коническую колбу вместимостью 100 см^3;

л) жидкую часть содержимого колбы фильтруют в коническую колбу через бумажный фильтр;

м) отбирают 10 см^3 ацетона и приливают к навеске пробы, оставшейся в колбе;

н) содержимое колбы перемешивают и жидкую часть фильтруют через бумажный фильтр (перечисление к) 9.6) в ту же коническую колбу (перечисление л) 9.6);

о) отбирают 10 см^3 ацетона, вводят в колбу, перемешивают содержимое колбы (по возможности вместе с почвой) и фильтруют через бумажный фильтр (перечисление к) 9.6) в коническую колбу (перечисление л) 9.6).

Примечание – Недопустимо попадание частиц почвы в фильтрат.

9.7 Концентрирование экстракта из навески пробы

9.7.1 Концентрирование полученного по 9.6 ацетоно-гексанового экстракта на ротационном испарителе производят следующим образом:

а) в отфильтрованный ацетоно-гексановый экстракт вводят от 2 до 3 см^3 гептана и переносят его в круглодонную колбу ротационного испарителя вместимостью 250 см^3;

б) круглодонную колбу подсоединяют к ротационному испарителю и помещают на водяную баню с температурой воды от 30 °С до 35 °С;

в) проводят концентрирование при указанной в перечислении б) 9.7.1 температуре воды от 10 до 15 мин до объёма экстракта от 5 до 7 см^3;

9.7.2 При отсутствии ротационного испарителя концентрирование может быть проведено в колбах с г-образным отводом (рисунок 1) следующим образом:

а) в отфильтрованный ацетоно-гексановый экстракт вводят от 2 до 3 см^3 гептана и переносят его из конических колб в колбы с г-образным отводом в таком количестве, чтобы было заполнено не более 2/3 объёма колбы с г-образным отводом;

б) колбы с г-образным отводом помещают на водяную баню с температурой воды от 55 °С до 65 °С таким образом, чтобы уровень воды в водяной бане был от 2 до 5 мм выше уровня экстракта, а скорость скапывания растворителя из г-образного отвода составляла 1–2 капли в 1 с;

в) колбы с г-образным отводом выдерживают при указанной температуре до уменьшения объёма экстракта от 5 до 7 $см^3$;

г) оставшийся в конических колбах экстракт добавляют к экстракту, оставшемуся колбах с г-образным отводом, и продолжают концентрирование при указанной в перечислении б) 9.7.1 температуре воды до объёма от 5 до 7 $см^3$;

д) колбы с г-образным отводом вынимают из водяной бани и охлаждают экстракт при температуре рабочего помещения;

е) после охлаждения экстракта содержимое колб с г-образным отводом (или круглодонной колбы ротационного испарителя) переносят в делительные воронки вместимостью 100 $см^3$, куда предварительно помещено от 25 до 35 $см^3$ дистиллированной воды;

ж) колбы с г-образным отводом (или круглодонную колбу ротационного испарителя) ополаскивают ацетоном объёмом от 1 до 2 $см^3$, сливая ацетон в делительные воронки с концентрированным экстрактом;

з) содержимое делительных воронок встряхивают от 1 до 2 мин, периодически осторожно открывая пробку, и оставляют на время от 5 до 10 мин до разделения слоёв;

и) водно-ацетоновый слой сливают в стаканы, а гексановый слой переносят в другие делительные воронки вместимостью от 25 до 30 $см^3$;

к) водно-ацетоновый слой возвращают в делительные воронки, указанные в перечислении е) 9.7.2, дважды экстрагируют гексаном порциями по 5 $см^3$, гексановые экстракты объединяют.

В результате проведённых по 9.6, 9.7.1, 9.7.2 операций получают гексановый экстракт объёмом от 12 до 17 $см^3$.

9.8 Очистка и промывка гексанового экстракта

9.8.1 Очистку полученного по 9.6 и сконцентрированного по 9.7 гексанового экстракта производят следующим образом:

– гексановый экстракт помещают в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$ и добавляют 5 $см^3$ концентрированной серной кислоты;

– смесь осторожно перемешивают от 1 до 2 мин, периодически открывая пробку;

– после разделения слоёв в течение времени от 5 до 10 мин серную кислоту (окрашенный слой) сливают в стакан или коническую колбу для последующего определения трифлуралина, оставляя в делительной воронке гексановый экстракт;

– очистку гексанового экстракта концентрированной серной кислотой повторяют;

– после разделения слоёв серную кислоту добавляют к первой порции;

– отбирают от 7 до 8 $см^3$ серной кислоты 50 %-ной массовой концентрации, вводят в делительную воронку с гексановым экстрактом и осторожно перемешивают от 1 до 2 мин;

– после разделения слоёв в течение времени от 5 до 10 мин слой серной кислоты осторожно сливают к первым двум порциям серной кислоты и осторожно перемешивают содержимое стакана или конической колбы вращательными движениями. Из первых трёх порций серной кислоты затем выделяют трифлуралин по 9.11, если третья порция серной кислоты будет окрашена, продолжают доочистку гексанового экстракта до получения бесцветного слоя серной кислоты. При доочистке гексанового экстракта отбрасывают серную кислоту в слив;

– отбирают 5 $см^3$ раствора натрия двууглекислого 1%-ной массовой концентрации и вводят в делительную воронку с гексановым экстрактом, обработанным серной кислотой;

– содержимое делительной воронки перемешивают вращательными движениями при открытой пробке и оставляют на время от 1 до 2 мин;

– закрывают делительную воронку пробкой и содержимое встряхивают от 1 до 2 мин;

– водный слой отбрасывают, операцию с добавлением 5 $см^3$ раствора натрия двууглекислого повторяют.

9.8.2 Промывку очищенного гексанового экстракта дистиллированной водой производят следующим образом:

– к гексановому экстракту добавляют очищенную по А.1.11 (приложение А) дистиллированную воду порциями по 5 $см^3$, каждый раз сливая и отбрасывая водный слой до нейтральной реакции промывных вод (реакцию промывных вод определяют с помощью универсальной индикаторной бумаги);

– очищенный и промытый гексановый экстракт фильтруют через натрий сернокислый (9.8.3).

9.8.3 Фильтрование через натрий сернокислый производят следующим образом:

– взвешивают от 5 до 7 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 в экстракт;

– натрий сернокислый в воронке смачивают гексаном в количестве от 4 до 5 $см^3$ (до появления 1-й капли);

– воронку помещают в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ и фильтруют в неё через натрий сернокислый гексановый экстракт, промывая затем натрий сернокислый гексаном в количестве от 2 до 3 $см^3$;

– объём полученного гексанового экстракта измеряют мерным цилиндром или градуированной пробиркой вместимостью 10 или 25 $см^3$;

– полученный гексановый экстракт подготовлен к проведению измерения массовой доли гамма-ГХЦГ, альфа-ГХЦГ, п,п′-ДДТ, п,п′-ДДЭ методом газожидкостной хроматографии.

Примечание – Недопустимо попадание натрия сернокислого в фильтрат.

9.8.4 Если при проведении измерений отмечено превышение верхнего предела диапазона детектирования, гексановый экстракт подвергают разбавлению следующим образом:

– пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1 см^3 гексанового экстракта и помещают его в градуированную пробирку вместимостью 10 см^3;

– доводят объём гексанового экстракта до 10 см^3 гексаном и проводят выполнение измерений;

– при необходимости процедуру разбавления повторяют.

9.9 Экстракция пестицидов гексаном и ацетоном при встряхивании и увлажнении почвы водным раствором аммония хлористого

9.9.1 Экстракцию пестицидов смесью гексана и ацетона при встряхивании и увлажнении почвы водным раствором аммония хлористого производят следующим образом:

– навески пробы, подготовленные по 9.2.2, с помощью воронок помещают в конические колбы вместимостью 250 см^3, добавляют по 10 см^3 водного раствора аммония хлористого 1 % -ной массовой концентрации. Конические колбы закрывают притёртыми пробками и оставляют закрытыми от 20 до 28 ч;

– отбирают по 30 см^3 ацетона и вносят в конические колбы с навесками пробы;

– отбирают по 30 см^3 гексана и вносят в те же конические колбы;

– смесь в конических колбах встряхивают с частотой 50 Гц на аппарате для встряхивания проб почвы в течение 1 ч;

– по окончании встряхивания снимают с аппарата для встряхивания проб почвы партию конических колб с пробами и переносят их содержимое в центрифужные пробирки вместимостью 200 см^3, которые помещают в центрифугу и центрифугируют при скорости от 1500 до 2000 об/мин в течение 10–15 мин;

– жидкую часть (центрифугат) из каждой центрифужной пробирки сливают в делительную воронку вместимостью 500 см^3;

– отбирают 10 см^3 раствора аммония хлористого 1 %-ной массовой концентрации и вводят в центрифужную пробирку;

– оставшуюся в центрифужной пробирке твёрдую часть встряхивают вручную вращательными движениями, опять переносят в коническую колбу и добавляют 30 см^3 гексана;

– смесь в конической колбе встряхивают с частотой 50 Гц на аппарате для встряхивания проб почвы в течение 0,5 ч;

– содержимое конической колбы возвращают в центрифужную пробирку, помещают её в центрифугу и центрифугируют партию проб при скорости от 1500 до 2000 об/мин в течение 10–15 мин;

– центрифугат сливают в делительную воронку к первой порции центрифугата;

– отбирают 250 см^3 дистиллированной воды и вводят в делительную воронку, содержащую центрифугат;

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

– водно-ацетоновый слой сливают в стакан, гексановый слой сушат фильтрованием через натрий сернокислый (9.8.3), масса которого в данном случае составляет от 15 до 20 г;

– водно-ацетоновый слой возвращают в исходную делительную воронку и добавляют 10 см^3 гексана;

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

– водно-ацетоновый слой сливают в исходный стакан, гексановый слой сушат, фильтруя через использованную воронку с натрием сернокислым;

– экстракцию водно-ацетонового слоя гексаном повторяют, гексановые экстракты объединяют.

9.9.2 Концентрирование полученного по 9.9.1 гексанового экстракта производят следующим образом:

– в гексановый экстракт вводят от 2 до 3 $см^3$ гептана;

– если концентрирование проводят на ротационном испарителе, гексановый экстракт переносят в круглодонную колбу ротационного испарителя вместимостью 250 $см^3$;

– далее производят операции в соответствии с перечислениями б), в) 9.7.1 с учётом того, что температура воды в водяной бане должна составлять от 40 °С до 43 °С;

– при проведении концентрирования в колбах с г-образным отводом производят операции в соответствии с перечислениями б), в), г) 9.7.2 с учётом того, что температура воды в водяной бане должна быть от 72 °С до 78 °С.

9.9.3 Очистку и промывку сконцентрированного гексанового экстракта проводят по 9.8, после чего производят измерения.

9.10 Экстракция пестицидов ацетоном при встряхивании и увлажнении почвы водным раствором аммония хлористого

Экстракцию пестицидов ацетоном при встряхивании и увлажнении почвы водным раствором аммония хлористого производят следующим образом:

– навеску пробы, подготовленной по 9.2.2, помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ (далее – колба 1), увлажняют и ставят на экспозицию в соответствии с 9.9.1;

– после экспозиции отбирают 40 $см^3$ ацетона и вводят в колбу 1;

– смесь в колбе 1 встряхивают с частотой 50 Гц на аппарате для встряхивания проб почвы в течение 1 ч;

– жидкую часть содержимого колбы 1 фильтруют в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ (далее – колба 2) через бумажный фильтр, помещённый в воронку и смоченный 1 или 2 $см^3$ гексана;

– в колбу 1 с остатком навески пробы вводят 30 см^3 ацетона и смесь встряхивают с частотой 50 Гц в течение 0,5 ч на аппарате для встряхивания проб почвы;

– содержимое колбы 1 фильтруют в колбу 2 через использованный ранее бумажный фильтр;

– почву, оставшуюся на бумажном фильтре промывают ацетоном в количестве 10 см^3, сливая его в колбу 2;

– полученный ацетоновый экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 500 см^3, добавляют 350 см^3 водного раствора аммония хлористого 1 %-ной массовой концентрации и 40 см^3 гексана, встряхивают от 5 до 7 мин и оставляют до разделения слоёв (от 5 до 7 мин);

– водно-ацетоновый слой отделяют от гексанового слоя, переносят в первоначально использованную делительную воронку вместимостью 500 см^3 и добавляют 40 см^3 гексана;

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

– водно-ацетоновый слой отделяют и отбрасывают, гексановый экстракт объединяют с первоначально полученным;

– объединённый гексановый экстракт сушат, фильтруя через натрий сернокислый (9.9.1), концентрируют по 9.9.2, очищают и промывают по 9.8, измеряют его объём и проводят выполнение измерений.

9.11 Выделение трифлуралина из слоя серной кислоты

9.11.1 Выделение трифлуралина из слоя серной кислоты производят следующим образом:

– отбирают 250 см^3 дистиллированной воды и помещают в делительную воронку вместимостью 500 см^3;

– в эту же делительную воронку, осторожно перемешивая вращательными движениями, вводят объединенную порцию серной кислоты, полученную по 9.8.1 при очистке гексанового экстракта;

– отбирают 15 см^3 гексана и вводят в делительную воронку;

– содержимое делительной воронки встряхивают от 2 до 3 мин, периодически открывая пробку;

– затем оставляют для разделения слоёв на время от 5 до 10 мин;

– после разделения слоёв водно-кислотный слой сливают в стакан, а гексановый слой сливают в колбу вместимостью 250 $см^3$, фильтруя его через натрий сернокислый (9.9.1);

– водно-кислотный слой возвращают в делительную воронку и экстракцию гексаном повторяют два раза порциями по 15 $см^3$, объединяя гексановые экстракты;

– к объединённому гексановому экстракту добавляют от 2 до 3 $см^3$ гептана и проводят концентрирование с помощью ротационного испарителя по 9.7.1 или колб с г-образным отводом по 9.7.2.

9.11.2 Полученный гексановый экстракт подготовлен к проведению измерений массовой доли трифлуралина методом газожидкостной хроматографии;

Примечание – Объём полученного гексанового экстракта измеряют мерным цилиндром или градуированной пробиркой вместимостью 10 $см^3$.

9.12 Устранение мешающего влияния коэкстрактивных веществ

9.12.1 При экстракции из пробы извлекаются не только определяемые пестициды, но и коэкстрактивные вещества, в том числе другие (не определяемые методикой) пестициды, детектируемые детектором электронного захвата и имеющие время удерживания, одинаковое с временем удерживания определяемых пестицидов, что показано в таблицах 2 и 3.

Как видно из таблиц 2 и 3, при использовании насадочной колонки с фазой SE-30 определению гамма-ГХЦГ будет мешать бета-ГХЦГ, имеющий то же время удерживания, а также ГХБ, время удерживания которого близко ко времени удерживания альфа- и гамма-ГХЦГ.

При использовании фазы XE-60 бета-ГХЦГ может искажать сигнал п,п´-ДДЭ.

9.12.2 Однако определяемые пестициды можно разделить при работе с двумя колонками, что показано на примере хроматограмм, полученных с использованием фазы XE-60 и фазы SE-30 при разной длине колонок (рисунки 4–6).

Кроме того, в анализируемой пробе возможно установить наличие ГХБ, дилора и бета-ГХЦГ, что отражено на рисунках 4–6.

Таблица 2 – Относительное (к п,п′-ДДЭ) время удерживания определяемых пестицидов и коэкстрактивных веществ на колонке длиной 1 м с неподвижной фазой SE-30

Наименование коэкстрактивных веществ	Значение относительного к п,п′-ДДЭ времени удерживания на колонке с неподвижной фазой SE-30*
Диметилфталат	0,07
Альфа-ГХЦГ, трифлуралин (трефлан)**, диметоат (фосфамид), гексахлорбензол	От 0,19 до 0,23
Гексахлорбензол, гамма-ГХЦГ, бета-ГХЦГ, диазинон (базудин), эндосульфан (эфир-тиодан)	От 0,24 до 0,28
Сера, гексахлорпараксилол, пентахлорбензол	От 0,35 до 0,40
Паратион-метил (метафос, парашют)	От 0,43 до 0,48
Дибутилфталат	0,45
Пиримифос-метил (актеллик), альдрин, гептахлор, малатион (карбофос), дикофол (кельтан), фенхлорфос (тролен), трихлорметафос-3, сера, пентахлорнитробензол	От 0,53 до 0,67
Метил-2-этилгексилфталат	0,59
Эндосульфан (лактон-тиодан, альфа-тиодан)	От 0,70 до 0,76
Эпоксигептахлор	От 0,83 до 0,88
Ди-2-хлорэтилфталат, дигексилфталат, п,п′-ДДЭ, эндосульфан (бета-тиодан), дильдрин, компонент ПХБ	От 0,98 до 1,10
о,п′-ДДТ, п,п′-ДДТ	От 1,38 до 1,52
п,п′-ДДТ, эндосульфан (тиодансульфат), компонент ПХБ	От 1,55 до 1,81

* Время удерживания коэкстрактивных веществ может варьировать в зависимости от параметров колонки (длина, конфигурация, время эксплуатации и др.).

** Наименования пестицидов, указанные в скобках, приведены по [3].

Таблица 3 – Относительное (к п,п′-ДДЭ) время удерживания определяемых пестицидов и коэкстрактивных веществ на колонке длиной 1 м с неподвижной фазой ХЕ-60

Наименование коэкстрактивных веществ	Значение относительного к п,п′-ДДЭ времени удерживания на колонке с неподвижной фазой ХЕ-60*
Гексахлорбензол, сера, гексахлорпараксилол, галовакс	От 0,14 до 0,17
Трифлуралин (трефлан)**	От 0,18 до 0,23
Альфа-ГХЦГ, компонент галовакса, серы, ПХБ, гептахлор	От 0,29 до 0,33
Гамма-ГХЦГ, дибутилфталат, дилор, альдрин, компоненты галовакса и ПХБ	От 0,39 до 0,45
Фенхлорфос (тролен, трихлорметафос-3)	От 0,5 до 0,6
Компоненты ПХБ и галовакса	От 0,6 до 0,7
Карбофос, дикофол (кельтан), октаметил (омайт)	От 0,8 до 0,9
п,п′-ДДЭ, бета-ГХЦГ	1,0
Паратион-метил (метафос, парашют)	1,05
о,п′-ДДТ, бета-ГХЦГ, компонент ПХБ	От 1,10 до 1,20
Диметоат (фосфамид), фенитротион (метатион, метил-нитрофос), компоненты ПХБ и галовакса	От 1,25 до 1,35
п,п′-ДДТ, компонент ПХБ	От 2,1 до 2,4
п,п′-ДДД	От 2,5 до 2,6

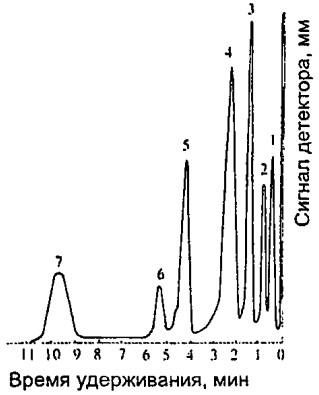
* Время удерживания коэкстрактивных веществ может варьировать в зависимости от параметров колонки (длина, конфигурация, время эксплуатации и др.).

** Наименования пестицидов, указанные в скобках, приведены по [3].



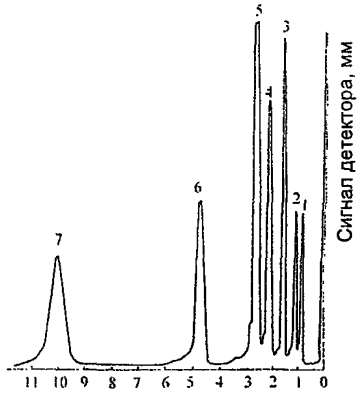
1 – трифлуралин; 2 – альфа-ГХЦГ; 3 – гексахлорбензол;
4 – гамма-ГХЦГ + бета-ГХЦГ; 5 – дилор; 6 – п,п′-ДДЭ; 7 – п,п′-ДДТ

Рисунок 4 – Хроматограмма гексанового раствора смеси пестицидов. Неподвижная фаза SE-30, длина колонки 1 м



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

Рисунок 5 – Хроматограмма гексанового раствора смеси пестицидов. Неподвижная фаза XE-60, длина колонки 1 м



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

Рисунок 6 – Хроматограмма гексанового раствора смеси пестицидов
Неподвижная фаза ХЕ-60, длина колонки 2 м

9.12.3 Чтобы быть уверенными в отсутствии мешающего влияния таких веществ, как диметоат, диазинон, актеллик, пентахлорнитробензол, метафос, детектируемых с помощью детектора типа электронного захвата, после получения и концентрирования гексановых экстрактов проб их подвергают очистке концентрированной серной кислотой по 9.8.1.

9.12.4 Мешающее влияние на идентификацию определяемых пестицидов может оказывать элементарная сера, применяемая в сельском хозяйстве, и сероорганические соединения, являющиеся продуктами жизнедеятельности почвенных тиобактерий.

9.12.4.1 Доказательством мешающего влияния серы и сероорганических соединений является появление на хроматограмме гексанового экстракта одного широкого или нескольких узких пиков, по времени удерживания совпадающих с альфа- и гамма-ГХЦГ и ГХБ (см. рисунки 4–6).

9.12.4.2 Для устранения мешающего влияния серы и сероорганических соединений гексановые экстракты проб, очищенные концентрированной серной кислотой по 9.8.1, обрабатывают водным раствором ТБА и натрия сернистокислого в среде изопропилового спирта следующим образом:

– гексановый экстракт, очищенный серной кислотой и сконцентрированный до объёма от 2 до 3 $см^3$ при комнатной температуре или током воздуха при помощи резиновой груши, помещают в делительную воронку вместимостью 25 $см^3$;

– в делительную воронку с помощью пипеток вместимостью 1 $см^3$ добавляют 1 $см^3$ изопропилового спирта и 1 $см^3$ водного раствора смеси ТБА сернокислого и натрия сернистокислого, очищенного гексаном (9.3.2);

– содержимое делительной воронки встряхивают в течение 1 мин, при этом натрий сернистокислый выпадает в осадок в случае завершения процесса десульфирования;

– если осадок не выпадает, добавляют натрий сернистокислый порциями от 90 до 100 мг до образования осадка;

– к содержимому делительной воронки добавляют 5 $см^3$ дистиллированной воды, встряхивают в течение 1 мин, нижний водный слой сливают в стакан;

– гексановый слой сливают в пробирку вместимостью 10 $см^3$, фильтруя его через натрий сернокислый (9.8.3);

– водный слой возвращают в делительную воронку и вводят в неё 5 $см^3$ гексана;

– содержимое делительной воронки встряхивают в течение 1 мин;

– водный слой отбрасывают;

– гексановый слой добавляют к первой порции, фильтруя через тот же натрий сернокислый, который затем промывают гексаном объёмом от 3 до 5 $см^3$;

– очищенный гексановый экстракт концентрируют до объёма от 1 до 5 $см^3$ при комнатной температуре рабочего помещения и проводят измерения.

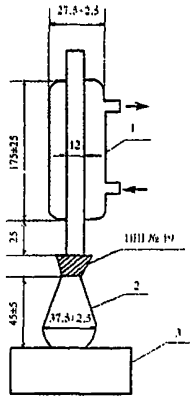
9.12.5 Идентификации определяемых пестицидов могут мешать хлорсодержащие соединения такие, как полихлорбифенилы, терфенилы, полихлорнафталины, гексахлорпараксилол, галоваксы, которые при экстракции извлекаются из почвы наравне с определяемыми пестицидами, а время удерживания некоторых из перечисленных хлорсодержащих соединений полностью совпадает с таковым определяемых пестицидов.

9.12.5.1 Если в гексановом экстракте предполагают присутствие перечисленных в 9.12.5 хлорсодержащих соединений, то гексановый экстракт подвергают щелочному дегидрохлорированию, основываясь на различной устойчивости определяемых пестицидов и мешающих веществ к воздействию спиртовой щёлочи.

9.12.5.2 Щелочное дегидрохлорирование производят следующим образом:

– сконцентрированный и очищенный по 9.8.1 гексановый экстракт упаривают до объёма 4 $см^3$ при температуре рабочего помещения в пробирке вместимостью не менее 10 $см^3$ или в остродонной колбе. Из объёма гексанового экстракта, равного 4 $см^3$, пипеткой отбирают 2 $см^3$ для проведения измерений (экстракт № 1), оставшиеся 2 $см^3$ (экстракт № 2) помещают в колбу поз. 2 (рисунок 7), куда вводят стеклянную трубочку с запаянным в неё магнитом, 2 $см^3$ этилового спирта и от 0,4 до 0,5 г калия гидроокиси;

– колбу поз. 2 подсоединяют к обратному холодильнику поз. 1 и ставят на магнитную мешалку поз. 3, нагретую до такого состояния, чтобы содержимое колбы поз. 2 было выдержано при температуре от 50 °С до 55 °С в течение 30 мин с момента растворения калия гидроокиси при перемешивании содержимого колбы поз. 2 магнитом;



1 – обратный холодильник; 2 – колба; 3 – магнитная мешалка

Рисунок 7 – Установка для щелочного дегидрохлорирования

– через указанное время колбу поз. 2 вместе с холодильником поз. 1 приподнимают над магнитной мешалкой поз. 3 и охлаждают при температуре рабочего помещения от 5 до 7 мин, затем колбу поз. 2 отсоединяют от обратного холодильника поз. 1;

– содержимое колбы поз. 2 переносят в делительную воронку вместимостью 25 $см^3$;

– колбу поз. 2, а также внутреннюю и наружную стороны шлифа обратного холодильника поз. 1 ополаскивают гексаном (от 3 до 7 $см^3$), который вводят в делительную воронку с содержимым колбы поз. 2;

– к содержимому делительной воронки добавляют 4 $см^3$ дистиллированной воды, осторожно встряхивают от 1 до 2 мин и оставляют на время от 2 до 3 мин до разделения слоёв;

– водно-спиртовый слой сливают в стакан, гексановый слой помещают в колбу 2;

– водно-спиртовый слой возвращают в делительную воронку;

– вводят в делительную воронку от 2 до 3 $см^3$ гексана, встряхивают от 1 до 2 мин, водно-спиртовый слой отбрасывают;

– гексановый слой сливают к 1-й порции, помещённой в колбу поз. 2;

– объединённый гексановый экстракт помещают в делительную воронку вместимостью 25 $см^3$ и добавляют 2 $см^3$ серной кислоты 1 %-ной массовой концентрации;

– смесь осторожно перемешивают от 1 до 2 мин, периодически открывая пробку, и оставляют для разделения слоёв на время от 5 до 10 мин;

– после разделения слоёв серную кислоту сливают и отбрасывают;

– операцию с добавлением к гексановому экстракту 2 $см^3$ серной кислоты 1% -ной массовой концентрации повторяют ещё раз;

– в делительную воронку с гексановым экстрактом добавляют от 2 до 3 $см^3$ дистиллированной воды и встряхивают смесь несколько раз;

– отделяют водный слой и повторяют операцию до нейтральной реакции промывных вод (определяется с помощью универсальной индикаторной бумаги);

– полученный гексановый экстракт фильтруют через натрий сернокислый (9.8.3) и концентрируют до объёма от 1 до 5 $см^3$ при температуре рабочего помещения;

– проводят измерение гексановых экстрактов последовательно – вначале экстракт № 2, затем – экстракт № 1.

9.12.5.3 После обработки по 9.12.5.2 протекает дегидрохлорирование – отщепление соляной кислоты от молекулы п,п′-ДДТ с образованием п,п′-ДДЭ из исходной п,п′-ДДТ; от молекул альфа- и гамма-ГХЦГ – с образованием хлорциклогексанов и других неидентифицируемых соединений.

В результате этих процессов на хроматограмме экстракта № 2 исчезнут аналитические сигналы, соответствующие п,п′-ДДТ, альфа- и гамма-ГХЦГ и значительно возрастёт величина аналитического сигнала, соответствующего п,п′-ДДЭ.

В данном случае делают заключение об отсутствии в исходном гексановом экстракте хлорсодержащих соединений, перечисленных в 9.12.5, а расчёт массовой доли определяемых пестицидов делают по данным хроматограммы экстракта № 1.

9.12.5.4 В случае присутствия в исходном гексановом экстракте устойчивых в условиях щелочного дегидрохлорирования хлорорганических соединений, перечисленных в 9.12.5, их пики на хроматограмме экстракта № 2, совпадающие по времени удерживания с определяемыми пестицидами, останутся неизменными, по сравнению с пиками на хроматограмме экстракта № 1, и могут имитировать присутствие в экстракте № 2 определяемых пестицидов.

В данном случае делают вывод о наличии в исходном гексановом экстракте коэкстрактивных веществ, мешающих идентификации и количественному расчёту массовой доли определяемых пестицидов.

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

9.13.1 Реактивы хранят в склянках с притёртыми пробками, с наклеенными этикетками, в лабораторном помещении при нормальных условиях (8.1).

9.13.2 Рабочие растворы смеси ТБА сернокислого и натрия сернистокислого хранению не подлежат.

9.13.3 Рабочие растворы серной кислоты 50 %-ной и 1 %-ной массовой концентрации, аммония хлористого и натрия двууглекислого хранят не более 14 сут.

9.13.4 Градуировочные растворы хранят в холодильнике при температуре не более +12 °С.

9.13.5 Градуировочные растворы с массовой концентрацией от 100 до 200 мкг/см^3 хранят не более 1 года.

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

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

9.13.8 Гексановые экстракты хранят в холодильнике при температуре не более +10 °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.

Если пики на хроматограмме «холостого» опыта совпадают по времени удерживания хотя бы с одним пиком какого-либо из определяемых пестицидов, то необходимо путём постадийного исследования установить и устранить причину загрязнения.

10.3 Проводят установление линейного диапазона детектирования (ЛДД), то есть линейной зависимости между величиной аналитического сигнала и количеством пестицида, введённого в хроматограф, для каждого измеряемого пестицида.

При отсутствии ЛДД проводят построение градуировочного графика зависимости величины аналитического сигнала от количества введённого в хроматограф пестицида.

10.4 Операции по 10.2–10.3 проводят в соответствии с [4] и приложением А.

10.5 Определение пестицидов в пробе проводят с использованием той колонки, где сигнал не искажён мешающими факторами пробы. Пример параметров выполнения измерений при использовании насадочных колонок длиной от 1 до 2 м с различными наполнителями приведён в таблице 4.

Таблица 4

Параметры выполнения измерений	Значение параметров выполнения измерений при длине колонки, м, и следующих наполнителях			
	1			2
	SE-30	OV-17	XE-60	XE-60
Скорость протяжки ленты, мм/мин	10	10	10	10
Рабочие шкалы электрометра, А	От 10^{-10} до 10^{-11}	От 10^{-10} до 10^{-11}	От 10^{-10} до 10^{-11}	От 10^{-10} до 10^{-11}
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
Температурный режим, °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

10.6 Абсолютное и относительное к п,п'-ДДЭ время удерживания пестицидов при указанных в таблице 4 параметрах выполнения измерений приведены в таблице 5.

Таблица 5

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

10.7 При осуществлении разделения компонентов вводимой аликвоты на капиллярной колонке типа DB-1701 измерения выполняют при следующих параметрах:

– температура испарителя, °С 250;

– температура детектора , °С 300;

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

– режим программирования температуры колонки:

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

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

3) изотерма ..... при 270 °С в течение 13 мин.

10.8 При использовании капиллярной колонки DB-5 измерения выполняют при следующих параметрах:

– 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 время удерживания пестицидов на колонке DB-5 при данных параметрах измерений и объёме аликвоты 1 $мм^3$ приведено в таблице 6.

Таблица 6 – Абсолютное время удерживания пестицидов на колонке DB-5

Наименование пестицида	Значение абсолютного времени удерживания, мин
п,п′-ДДТ	27,89
п,п′-ДДЭ	24,67
Альфа-ГХЦГ	15,26
Гамма-ГХЦГ	16,31
Трифлуралин	14,27

10.9 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.

10.10 После выхода хроматографа на рабочий режим и стабилизации нулевой линии в хроматограф вводят аликвоту градуировочного раствора, приготовленного по 9.4, определяя время удерживания пестицидов.

10.11 Вводят в хроматограф аликвоту гексанового экстракта (далее – почвенный экстракт) анализируемой пробы. Для получения достоверного результата измерения каждый испытуемый раствор хроматографируют три раза.

10.12 Объёмы аликвоты градуировочного раствора и почвенного экстракта должны быть равными и составлять для насадочной колонки не менее 1 мм^3 при использовании микрошприца вместимостью 1 мм^3 и не менее 4 мм^3 при использовании микрошприца вместимостью 10 мм^3; для капиллярной колонки – от 1 до 2 мм^3.

10.13 Возникающие после введения испытуемых растворов аналитические сигналы регистрируются потенциометром, автоматически обрабатываются и записываются самописцем на ленте в виде графического изображения – пика.

10.14 В качестве расчётного параметра при обработке хроматограммы используется высота пика, которая должна быть не менее 10 мм, или площадь пика.

10.15 Расчёты по площади пика проводят с помощью компьютерных средств с использованием соответствующей компьютерной программы обработки результатов. В этом случае хроматограмма автоматически запоминается

* Выходной сигнал детектора при отсутствии в детекторе анализируемого вещества.

под введённым оператором именем и может быть выведена на экран дисплея компьютера.

10.16 Измерения следует проводить в установленном ЛДД.

При превышении верхнего предела ЛДД почвенный экстракт разбавляют гексаном (9.8.4).

10.17 При высоте пика менее 10 мм проводят концентрирование путём испарения гексана из почвенного экстракта на водяной бане при температуре от 40 °С до 50 °С до уменьшения объёма почвенного экстракта от 5 до 7 см^3. Испарение проводят из пробирок вместимостью от 10 до 20 см^3 или из остродонных колб. Дальнейшее испарение до объёма от 1 до 3 см^3 проводят при температуре рабочего помещения.

10.18 Если после операции по 10.17 высота (площадь) пика на хроматограмме соответствует значению массовой доли какого-либо пестицида менее нижней границы диапазона измерений, указанного в таблице 1, то в рабочем журнале делают запись: «массовая доля (наименование пестицида) в пробе менее (величина нижней границы диапазона измерений)».

11 Обработка результатов измерений

11.1 Расчёт массовой доли пестицида в пробе X, мг/кг, при наличии ЛДД проводят по формуле

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

где C – массовая концентрация пестицида 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;

R – множитель, определяемый согласно РД 52.18.103, рассчитывают по формуле

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

где $m_{внес}$ – массовая доля пестицида, внесённого в соответствии с РД 52.18.103 в контрольный образец, мкг;

$m_{обнар}$ – массовая доля пестицида, обнаруженного в контрольном образце, мкг.

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 В случае разбавления почвенного экстракта (9.8.4) расчёт массовой доли пестицида в пробе X, мг/кг, проводят по формуле

$$X = \frac{C \cdot \bar{h}_x \cdot R \cdot V \cdot V_2}{\bar{h}_{гр} \cdot P \cdot V_1}, \quad (3)$$

где V_1 – объём почвенного экстракта, взятый для разбавления, $см^3$;

V_2 – объём раствора, полученный после разбавления почвенного экстракта, $см^3$.

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

$$A = X \pm \Delta, \text{ при } P=0,95, \quad (4)$$

где X – массовая доля пестицида в пробе, рассчитанная по формулам (1) и (2) или (3) и (2), мг/кг;

$\pm\Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерений, соответствующие диапазону, в который попадает величина X, мг/кг.

Примечание – Введение в формулы (1) и (3) массовой концентрации С допустимо в том случае, если аликвоты почвенного экстракта и градуировочного раствора одинаковы.

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.

12 Контроль точности результатов измерений

12.1 Внутренний оперативный контроль (далее – оперативный контроль) точности результатов измерений (повторяемости, воспроизводимости, погрешности измерений) проводят в соответствии с ГОСТ Р 8.589 и МИ 2335 по установленным нормативам оперативного контроля, рассчитанным на основе характеристик погрешности методики и её составляющих. Значения нормативов оперативного контроля приведены в таблице 7.

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 пестицидов, превышающей нижнюю границу диапазона измерений, отбирают две 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).

Таблица 7 – Значения пределов повторяемости, воспроизводимости, погрешности выполнения 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 0,01 до 10,00	0,38·X	0,53·X	$0,40\sqrt{X^2 + X_д^{2*}}$
п,п'-ДДЭ	от 0,005 до 10,0	0,40·X	0,55·X	$0,45\sqrt{X^2 + X_д^2}$
Гамма-ГХЦГ	от 0,01 до 10,00	0,51·X	0,72·X	$0,56\sqrt{X^2 + X_д^2}$
Альфа-ГХЦГ	от 0,01 до 10,00	0,51·X	0,72·X	$0,54\sqrt{X^2 + X_д^2}$
Трифлуралин	от 0,05 до 10,00	0,38·X	0,53·X	$0,44\sqrt{X^2 + X_д^2}$

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

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

$$r_к = |X_1 - X_2| \le r, \qquad (5)$$

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

r – предел повторяемости, определяемый по таблице 7 для $X=\frac{X_1 + X_2}{2}$, мг/кг.

12.4 Для проведения оперативного контроля воспроизводимости из пробы с величиной массовой доли пестицидов, превышающей нижнюю границу диапазона измерений, отбирают две 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

$$R_к = |X_1 - X_2| \le R, \qquad (6)$$

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

R – предел воспроизводимости, определяемый по таблице 7 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 пробы.

12.6.2 В контрольную пробу вносят добавку $А_д$. Добавкой является АСП, приготовленная по 9.4.

12.6.3 Массу пестицидов в добавке $А_д$, мкг, рассчитывают по формуле

$$А_д = С_{АСП} \cdot V_{АСП}, \quad (7)$$

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

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

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

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

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 пестицидов в основной пробе X и в контрольной пробе с добавкой $Х_д$.

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

$$К_к = | Х_д - Х - А_д/Р | \le К_д, \quad (8)$$

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

Р – масса навески пробы, г;

$К_д$ – норматив оперативного контроля погрешности измерений, приведённый в таблице 7.

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 пестицидов в пробах почвы

13.1 В таблице 8 представлена ориентировочная величина количества рабочего времени, затрачиваемого одним оператором на единовременное проведение анализа 6 проб почвы.

13.2 При использовании двух колонок различной полярности для проверки правильности идентификации определяемых пестицидов время, затраченное на выполнение измерений, должно быть удвоено.

13.3 В таблице 9 представлена ориентировочная величина количества рабочего времени, затрачиваемого одним оператором на подготовку и очистку реактивов.

Таблица 8

Наименование операции	Затрата рабочего времени, ч
Приготовление рабочих и градуировочных растворов и подготовка проб к анализу	2,5
Экстракция пестицидов из проб (после 28-часовой экспозиции) при разных способах экстракции	От 3,0 до 5,0
Концентрирование экстрактов	От 2,0 до 3,0
Очистка и промывка экстрактов	От 3,0 до 4,0
Выделение трифлуралина из слоя серной кислоты, концентрирование экстрактов	От 4,0 до 5,0
Выполнение измерений	7,0
Обработка и оформление результатов измерений	1,5
Мытьё посуды	От 3,0 до 4.0
Итого	От 26,0 до 32,0

Таблица 9

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

Приложение А

(справочное)

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

А. 1 Проверка чистоты и очистка реактивов

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

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

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

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

– растворитель в количестве, используемом для экстракции одной пробы, концентрируют до объёма от 3 до 1 $см^3$ в заведомо 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 заведомо чистым гексаном при соотношении 1:3;

– смесь перемешивают, оставляют на интервал времени от 20 до 30 мин, гексан сливают в заведомо чистую посуду, повторяют эту операцию один 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.

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, бензол, хлороформ) осуществляют на установке для перегонки органических растворителей при нормальных условиях, соблюдая правила перегонки веществ:

– присутствие кипятильников в отгоночной колбе;

– правильное расположение термометра;

– учёт зависимости температуры кипения от давления атмосферного воздуха;

– наблюдение за скоростью падения капель растворителя с аллонжа.

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

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

Примечание – Проверка чистоты используемого ранее гексана обязательна.

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

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

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

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

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

* Фракция, температура кипения которой ниже температуры кипения гексана.

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

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

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

Примечание – Хлористый кальций должен быть в гранулированном состоянии.

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

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

А.2 Бланковые определения

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

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

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

А.3 Установление ЛДД

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

А.3.1.1 Установление ЛДД проводят систематически один раз в 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.

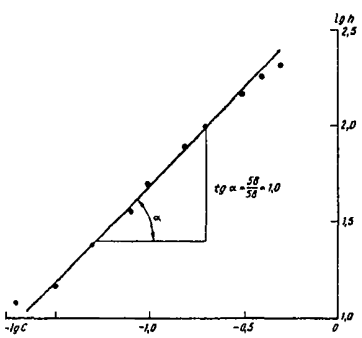


Рисунок А.1 – Зависимость высоты пика от массовой концентрации пестицидов в градуировочном растворе, представленная в логарифмических координатах

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 [4].

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 [5].

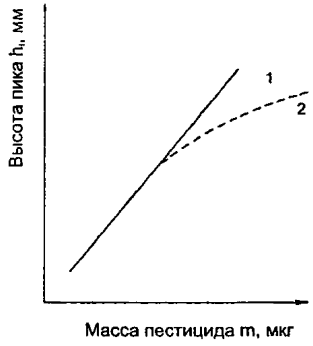


Рисунок А.2 – Градуировочная зависимость между значением массы пестицида в пробе и количественным параметром хроматографического пика линейно (1) и нелинейно (2) работающего детектора

Библиография

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

[2] Почвы СССР. – М.: Мысль, 1979. – 380 с.

[3] Справочник. Мониторинг пестицидов в объектах природной среды: физико-химические, экологические и токсико-гигиенические характеристики пестицидов (химических средств защиты растений). – Нижний Новгород: Вектор Тис, 2007. – 197 с.

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

[5] 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
№ 18.10 – 2010

Методика измерений массовой доли галоидорганических пестицидов n,n'-ДДТ, n,n'-ДДЭ, альфа-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, 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 52.18.180–2011 «Массовая доля галоидорганических пестицидов n,n'-ДДТ, n,n'-ДДЭ, альфа-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, трифлуралина в пробах почвы. Методика измерений методом газожидкостной хроматографии» (59 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 № 18.10–2010

Метрологические характеристики

РД 52.18.180–2011 «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 её составляющих (значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности) приведены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование компонента	Диапазон измерений 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 правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая составляющая погрешности) ±Δc, мг/кг	Показатель точности методики (границы, в которых находится погрешность), при P=0,95 ±Δ, мг/кг
п,п'-ДДТ	От 0,01 до 10,0	0,14·X	0,19·X	0,10·X	0,40·X
п,п'-ДДЭ	От 0,005 до 10,0	0,14·X	0,20·X	0,18·X	0,45·X
альфа-ГХЦГ	От 0,01 до 10,0	0,19·X	0,26·X	0,17·X	0,56·X
гамма-ГХЦГ	От 0,01 до 10,0	0,19·X	0,26·X	0,13·X	0,54·X
Трифлуралин	От 0,05 до 10,0	0,14·X	0,19·X	0,20·X	0,44·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 массовой доли 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 0,01 до 10,0	0,33·X	0,53·X
п п'-ДДЭ	От 0,005 до 10,0	0,39·X	0,55·X
альфа-ГХЦГ	От 0,01 до 10,0	0,47·X	0,72·X
альфа-ГХЦГ	От 0,01 до 10,0	0,47·X	0,72·X
Трифлуралин	От 0,05 до 10,0	0,33·X	0,53·X

При реализации методики 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» МП А.Ф. Ковалев
20.10.2010

Подписано к печати 22.11.2011. Формат 60×84/16.
Печать офсетная. Печ. л. 3,5. Тираж 110 экз. Заказ № 35.

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

gost.e-ecolog.ru