Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств дитиокарбаматов (тирама, манкоцеба, метирама и цинеба) в почве и воде методом газохроматографического парофазного анализа

Методические указания
МУК 4.1.2997—12

Издание официальное

Москва • 2013

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств дитиокарбаматов (тирама, манкоцеба, метирама и цинеба) в почве и воде методом газохроматографического парофазного анализа

Методические указания
МУК 4.1.2997—12

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств дитиокарбаматов (тирама, манкоцеба, метирама и цинеба) в почве и воде методом газохроматографического парофазного анализа: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—24 с.

ISBN 978—5—7508—1166—3

1. Разработаны ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, М. В. Ларькина, В. Н. Волкова, М. В. Егорова, Л. В. Горячева, С. К. Рогачева, Л. П. Мухина).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22.12.2011 № 2).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 19 марта 2012 г.

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые

ББК 51.21

Редактор Н. В. Кожока
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 24.01.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,5

Тираж 200 экз. Заказ 6

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс (495)952-50-89

© Роспотребнадзор, 2013
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

Содержание

1. Погрешность измерений 6
2. Метод измерений 8
3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы 8
4. Требования безопасности 11
5. Требования к квалификации оператора 11
6. Условия измерений 11
7. Подготовка к выполнению измерений 12
8. Отбор и хранение проб 17
9. Выполнение определения 18
10. Обработка результатов измерений 20
11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений 21
12. Оформление результатов 22
13. Контроль качества результатов измерений 22
14. Разработчики 24

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
19 марта 2012 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств дитиокарбаматов (тирама, манкоцеба, метирама и цинеба) в почве и воде методом газохроматографического парофазного анализа

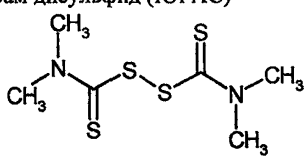
Методические указания
МУК 4.1.2997—12

Свидетельство об аттестации методики от 21.06.2011 № 0093.17.06.11.

Настоящие методические указания устанавливают метод газохроматографического парофазного анализа для измерения массовых концентраций дитиокарбаматов (тирама, манкоцеба, метирама и цинеба) в почве и воде в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг и 0,005—0,05 мг/дм^3 соответственно.

Тирам

Тетраметилтиурам дисульфид (IUPAC)



$C_6H_{12}N_2S_4$

Мол. масса 240,4

Бесцветное кристаллическое вещество. Температура плавления 155—156 °С. Давление паров при 25 °С: 2,3 мПа. Растворимость в органических растворителях при 20—25 °С (г/дм^3): хлороформ – 230; дихлорметан – 170; толуол – 18; ацетон – 80; этанол – менее 10; изопропа-

нол – 0,7; ацетонитрил, гексан – 0,04. Растворим в разбавленных щелочах. Растворимость в воде при комнатной температуре – 18 мг/дм^3. Коэффициент распределения н-октанол–вода: K_{ow}logP = 1,73. Разрушается в кислой среде.

Краткая токсикологическая характеристика тирама:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 2 600 мг/кг, мышей – 1 500—2 000, кроликов – 210 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 5 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс > 4,42 мг/дм^3.

ОДК в почве – 0,06 мг/кг; ПДК$_{с.-т.}$ в воде – 0,01 мг/дм^3.

Манкоцеб

Марганцевый этиленбис(дитиокарбамат) (полимерный) комплекс с солью цинка

$[-SCSNHCH_2CH_2NHCSSMn-]_x (Zn)_y$

$(C_4H_6MnN_2S_4)_xZn_y$

Мол. масса $(265,3)_x + (65,4)_y$

x:y ≃ 1:0,091

Порошок светло-желтого цвета со слабым запахом сероводорода. Разлагается (до плавления) при нагревании свыше 172 °С. Плотность 1,92. Растворимость в воде 6,2 мг/дм^3 (pH 7,5, 25 °С). Нерастворим в большинстве органических растворителей, растворим в растворах, содержащих хелатные агенты. Устойчив при хранении в нормальных условиях, медленно разлагается при нагревании в присутствии влаги. Стабильность в водных растворах (25 °С): DT_{50} 20 ч (pH 5), 17 ч (pH 7), 27 ч (pH 9).

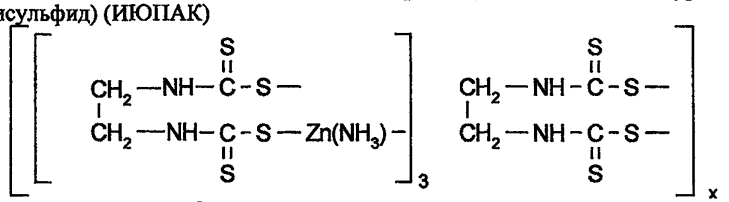
Краткая токсикологическая характеристика манкоцеба:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 10 000 мг/кг; для кроликов > 5 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс > 5,14 мг/дм^3.

ОДК в почве – 0,03 мг/кг; ПДК$_{общ.}$ в воде – 0,01 мг/дм^3.

Метирам

Цинк аммониат этиленбис(дитиокарбамат) – поли(этилентиурам дисульфид) (ИЮПАК)



$(C_{16}H_{33}N_{11}S_{16}Zn_3]_x$

Мол. масса $(1\ 088,6)_x$

Порошок светло-желтого цвета со слабым нехарактерным запахом. Разлагается (до плавления) при нагревании до 156 °С. Давление паров < 0,010 мПа (20 °С). Практически нерастворим в воде и большинстве органических растворителей. Устойчив при хранении в нормальных условиях, медленно разлагается на свету. Стабилен при 30 °С. Негигроскопичен.

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс >5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50},4 ч) для крыс > 5,7 мг/дм^3.

ПДК в почве – 0,6 мг/кг; $ПДК_{с.-т}$ в воде – 0,1 мг/дм^3.

Цинеб

Цинк этиленбис (дитиокарбамат) полимерный (ИЮПАК)

$[-SCSNHCH_2CH_2NHCSSZn-]_x$

$(C_4H_6N_2S_4Zn)_x$

Мол. масса $(275,8)_x$

Порошок белого или светло-желтого цвета со слабым нехарактерным запахом. Разлагается (до плавления) при нагревании до 157 °С. Давление паров < 0,010 мПа (20 °С). Коэффициент распределения н-октанол-вода: $K_{ow}logP \leq 1,3$ (20 °С). Растворим в воде – 10 мг/дм^3, практически нерастворим в большинстве органических растворителей, слегка растворим в пиридине. Растворим в некоторых хелатных агентах и разбавленных щелочах. Устойчив при хранении в нормальных условиях, медленно разлагается на свету.

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс > 5 200 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 6 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}, 4 ч) для крыс > 5,7 мг/дм^3.

$ПДК_{общ.}$ в почве – 0,2 мг/кг; $0ПДК_{орг.}$ в воде – 0,03 мг/дм^3.

Манкоцеб, тирам, метирам и цинеб – фунгициды класса дитиокарбаматов, используются в борьбе с грибковыми заболеваниями при протравливании семян или обработке культур в период вегетации.

1. Погрешность измерений

При соблюдении всех регламентируемых условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерения при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Определяемое вещество	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг ($мг/дм^3$)	Показатель точности (граница относительной погрешности), ±δ, % $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Почва					
Тирам	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,8	11	15
Манкоцеб	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,5	10	14
Метирам	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,4	9	13
Цинеб	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,3	9	13
Вода					
Тирам	от 0,005 до 0,05 вкл.	50	4,2	12	17
Манкоцеб	от 0,005 до 0,05 вкл.	50	3,9	11	15
Метирам	от 0,005 до 0,05 вкл.	50	3,8	11	15
Цинеб	от 0,005 до 0,05 вкл.	50	3,9	11	15

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Определяемое вещество	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	Предел обнаружения, мг/кг ($мг/дм^3$)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг ($мг/дм^3$)	Полнота извлечения вещества, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Почва					
Тирам	0,01	0,01—0,1	76,6	5,0	2,7
Манкоцеб	0,01	0,01—0,1	76,5	4,7	2,5
Метирам	0,01	0,01—0,1	81,5	2,9	1,6
Цинеб	0,01	0,01—0,1	80,8	4,4	2,3
Вода					
Тирам	0,005	0,005—0,05	84,2	4,8	2,6
Манкоцеб	0,005	0,005—0,05	79,7	5,0	2,6
Метирам	0,005	0,005—0,05	78,9	4,0	2,1
Цинеб	0,005	0,005—0,05	78,6	4,3	2,3

2. Метод измерений

Измерения концентраций дитиокарбаматов выполняют методом газовой хроматографии (ГХ) с применением электронно-захватного детектора (ДЭЗ), детектора постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПР) или пламенно-фотометрического детектора (ПФД), специфичного на серу, путем измерении концентраций сероуглерода в равновесной паровой фазе, образующегося в результате кислотного гидролиза пробы, помещенной в герметически закрытый сосуд при температуре 80—90 °С.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронно-захватным детектором с пределом детектирования по линдану $3,5 \times 10^{-14}$ г/с или пламенно-фотометрическим детектором с пределом детектирования по сере 1×10^{-12} г/с, оснащенный автоматическим дозатором равновесного пара, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 14516—08
Газовый хроматограф «Perkin Elmer» Avto Sistem Gas, снабженный пламенно-фотометрическим детектором с пределом детектирования по сере 1×10^{-12} г/с	Номер Госреестра 15946—07
Газовый хроматограф «Цвет 800», снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации с пределом детектирования по линдану $3,5 \times 10^{-14}$ г/с	Номер Госреестра 16904—08
Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-250-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	ГОСТ 24104—2001
Меры массы	ГОСТ 7328—2001
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 и 25,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91

Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Шприц медицинский инъекционный многократного применения вместимостью 1 $см^3$	ГОСТ 22967—90

Примечание: Допускается использование средств измерения иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Манкоцеб, аналитический стандарт (СОП 59-06) с содержанием действующего вещества 87,4 % (CAS № 8018-01-7), абсолютная погрешность аттестованного значения ± 0,7 % (НПК «Блок-1»)	
Метирам, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 100 % (CAS № 9006-42-2) (фирма «Сигма Алдридж»)	
Тирам, государственный стандартный образец с содержанием действующего вещества 98,1 %, (CAS № 137-26-8), абсолютная погрешность аттестованного значения ± 1,9 % (НПК «Блок-1»)	ГСО 8025—94
Цинеб, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 92,7 % (CAS № 12122-67-7) (фирма «Сигма Алдридж»)	
Азот газообразный нулевой, марка А (99,999 %), в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистилированная)	ГОСТ Р 52501—2005
Кислота соляная (хлороводородная), хч	ГОСТ 3118—77
Натрия гидроокись (гидроксид натрия), хч	ГОСТ 4328—77
Олово двухлористое, 2-водное, чда	ГОСТ 36—78
Хроматон N-AW-DMCS с 15 % Апиезона L (0,16—0,20 мм)	

Примечание: Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

Баня водяная	ТУ 46-22-603—75
Баня (ванна) ультразвуковая фирмы «Донау» (Швейцария)	
Барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 и ценой деления 0,1 кПа, типа М-98	ТУ 25-11-1316—76

Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные или фильтры из хроматографической бумаги Ватман 3ММ	ТУ 2642-001-05015242—07
Виалы стеклянные вместимостью 20 $см^3$ с насадками для обжима и силиконовыми прокладками диаметром 20 мм	
Воронки стеклянные конусные типа В-56-80 ХС	ГОСТ 25336—82
Генератор водорода, исполнение 10.400 (СКБ «Хроматэк», Россия), обеспечивающий расход водорода не менее 10 $дм^3/ч$	
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %, типа ВИТ-2	ТУ 25-11-1645—84
Груша резиновая	ТУ 9398-05-0576-9082—03
Компрессор (СКБ «Хроматэк», Россия)	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Расходомер (мыльно-пленочный с вместимостью бюретки 15—25 $см^3$, ротаметр или электронный регулятор расхода газа) с погрешностью 1 %	
Сито с диаметром отверстий 1 мм	
Стеклянные палочки	
Термометр с диапазоном измерений от 0 до 55 °С и ценой деления 0,1 °С	ГОСТ 28498—90
Термостат суховоздушный, диапазон рабочей температуры до 100 °С, обеспечивающий поддержание заданной температуры с погрешностью не более 1 °С	
Флаконы стеклянные вместимостью 100 $см^3$ с фторопластовой прокладкой и крышкой с отверстием	
Хроматографическая колонка капиллярная VF-5ms, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм	
Хроматографическая колонка стеклянная (или фторопластовая) длиной 2 м, внутренним диаметром 2 мм	
Хроматографическая колонка стеклянная (или фторопластовая) длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм	

Примечание: Допускается использование других вспомогательных средств измерений и устройств иных производителей, технические характерис-

тики которых не уступают указанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—79, а также требования, изложенные в технической документации на газовые хроматографы.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см^2), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576-03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе, освоивших данную методику и подтвердивших экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: приготовление растворов, градуировочных растворов, растворов внесения, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики.

7.1. Приготовление раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1М раствор)

В мерную колбу вместимостью 250 см^3, содержащую 100—150 см^3 деионизованной воды, помещают (1 ± 0,1) г едкого натра, доводят водой до метки, тщательно перемешивают. Хранят при комнатной температуре.

7.2. Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм^3 (1 М раствор)

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3, содержащую 500—600 см^3 деионизованной воды, помещают 83 см^3 концентрированной соляной кислоты, доводят до метки водой, тщательно перемешивают. Хранят при комнатной температуре.

7.3. Приготовление раствора двухлористого олова с массовой долей 1,5 % (1,5 %-й раствор)

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают (17,8 ± 0,1) г двухлористого олова, растворяют в 600—700 см^3 раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм^3 (1 М раствор) при нагревании на водяной бане (40 °С). Раствор охлаждают и доводят 1 М раствором соляной кислоты до метки. Готовят в день анализа.

7.4. Кондиционирование хроматографических колонок

Готовую насадку (Хроматон N-AW-DMCS с 15 % Апиезона L) засыпают в стеклянную или фторопластовую насадочную колонку, предварительно промытую последовательно этиловым спиртом, затем ацетоном, уплотняют сорбент под вакуумом, далее устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 150 °С в течение 6—8 ч. Колонку капиллярную (VF-5ms) кондиционируют в токе азота при температуре 210 °С, не подсоединяя к детектору в течение 8—10 ч.

7.5. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.5.1. Исходные растворы дитиокарбаматов для градуировки (концентрация 200 мкг/см^3)

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают соответствующие навески аналитических стандартов дитиокарбаматов – 0,02288 г манкоцеба (содержание действующего вещества 87,4 %); 0,0204 г тирама (98,1 %); 0,0200 г метирама (100 %); 0,0216 г цинеба (92,7 %), растворяют в 50—70 см^3 0,1 М раствора гидроксида натрия, доводят до метки этим же раствором, тщательно перемешивают в ультразвуковой ванне в течение 30 мин при температуре 35 °С. Растворы готовят непосредственно перед анализом, время хранения растворов не более 4 ч.

7.5.2. Серия № 1 (автоматическое дозирование парогазовой фазы)

7.5.2.1. Рабочие растворы № 1 для внесения (концентрация 50,0 мкг/см^3).

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 25,0 см^3 исходного раствора для градуировки с концентрацией 200 мкг/см^3 (п. 7.5.1), доводят до метки деионизованной водой, тщательно перемешивают на ультразвуковой бане, получают рабочие растворы № 1 с концентрацией манкоцеба, тирама, метирама или цинеба 50 мкг/см^3. Растворы готовят непосредственно перед работой.

7.5.2.2. Рабочие растворы № 2—5 для градуировки и внесения (концентрация 0,5—5,0 мкг/см^3).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 4,0 и 10,0 см^3 исходного раствора № 1 для внесения с концентрацией 50 мкг/см^3 (п. 7.5.2.1), доводят до метки деионизованной водой, тщательно перемешивают на ультразвуковой бане, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией манкоцеба, тирама, метирама или цинеба 0,5—5,0 мкг/см^3 соответственно. Растворы готовят непосредственно перед работой.

Эти растворы дитиокарбаматов используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующих веществ методом «внесено-найдено» при автоматическом дозировании парогазовой фазы.

7.5.2.3. Рабочие растворы № 6—8 для градуировки (концентрация 0,05—0,2 мкг/см^3).

В 3 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0 и 4,0 см^3 рабочего раствора для внесения с концентрацией 5,0 мкг/см^3 (п. 7.5.2.2), доводят до метки деионизованной водой, тщательно перемешивают на ультразвуковой бане, получают рабочие растворы № 6—8

с концентрацией манкоцеба, тирама, метирама или цинеба 0,05; 0,1 и 0,2 мкг/см^3. Растворы готовят непосредственно перед работой.

При автоматическом дозировании парогазовой фазы для построения градуировочной характеристики используют рабочие растворы № 6—8 и № 2 (концентрация 0,05—0,5 мкг/см^3).

7.5.3. Серия № 2 (ручное дозирование парогазовой фазы)

7.5.3.1. Рабочие растворы для градуировки и внесения № 1—4 (концентрация 2,0—20 мкг/см^3).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1; 2; 5 и 10 см^3 исходных растворов для градуировки (п. 7.5.1), доводят до метки деионизованной водой, тщательно перемешивают на ультразвуковой бане в течение 20 мин при температуре 35 °С, получают растворы для градуировки и внесения с концентрацией 2,0; 4,0; 10 и 20 мкг/см^3. Растворы готовят в день определения.

Эти растворы дитиокарбаматов используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующих веществ методом «внесено-найдено» при ручном введении паровой фазы.

7.5.3.2. Рабочие растворы для градуировки № 5—7 (концентрация 0,2—1,0 мкг/см^3).

В 3 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1; 2 и 5 см^3 рабочего раствора № 4 для градуировки с концентрацией 20 мкг/см^3 (п. 7.5.3.1), доводят до метки деионизованной водой, тщательно перемешивают на ультразвуковой бане в течение 20 мин при температуре 35 °С, получают растворы для градуировки с концентрацией 0,2; 0,4 и 1,0 мкг/см^3. Растворы готовят в день определения.

При ручном дозировании парогазовой фазы для построения градуировочной характеристики используют рабочие растворы № 5—7 и № 1 (концентрация 0,2—2,0 мкг/см^3).

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочные характеристики, выражающие зависимость площади (высоты) пика сероуглерода (S, мВ · с или мВ) от содержания каждого из действующих веществ в хроматографируемом объеме парогазовой фазы (мкг): линейная зависимость (S – содержание вещества, мкг) – при применении ЭЗД и ДПР, логарифмическая зависимость (lg$S$ – содержание вещества, мкг) при применении ПФД, устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки: **серия 1** – № 6—8 и № 2 (автоматическое дозирование парогазовой фазы) и **серия 2** – № 5—7 и № 1 (ручное дозирование парогазовой фазы).

7.6.1. Установление градуировочной характеристики при автоматическом дозировании парогазовой фазы

Процедуру пробоподготовки и автоматического дозирования повторяют 3 раза.

Для этого в 4 стеклянные виалы вместимостью 20 $см^3$ помещают по 1 $см^3$ градуировочных растворов № 6—8 и № 2 (серия 1), приготовленных по пп. 7.5.2.2 и 7.5.2.3, вносят 9 $см^3$ деионизованной воды и 5,0 $см^3$ раствора двухлористого олова с массовой долей 1,5 % (п. 7.3). Виалы закрывают силиконовыми самоуплотняющимися прокладками, обжимают алюминиевые крышки с отверстиями и помещают на 1 ч в термостат дозатора равновесного пара при 90 °С. В процессе термостатирования виалы периодически (через 10—12 мин) помещают в ультразвуковую ванну на 1—2 мин. Дозирование парогазовой фазы в хроматограф осуществляют с помощью специального пневматического дозатора. Анализ проводят в условиях хроматографирования по п. 7.6.3.

Устанавливают площади пиков сероуглерода, соответствующие содержанию действующего вещества (три результата измерения по каждой концентрации).

7.6.2. Установление градуировочной характеристики при ручном дозировании парогазовой фазы

В 4 флакона вместимостью 100 $см^3$ помещают по 1 $см^3$ градуировочного раствора № 5—7 и 1 (серия 2), приготовленных по пп. 7.5.3.1 и 7.5.3.2, вносят 49 $см^3$ раствора двухлористого олова с массовой долей 1,5 % (приготовленного по п. 7.3). Флаконы закрывают герметичными крышками с фторопластовыми самоуплотняющимися прокладками и помещают на 1 ч в термостат при 80 °С. Затем, не вынимая пробы, отбирают нагретым до 60 °С шприцем 1 $см^3$ парогазовой фазы, вводят в испаритель хроматографа и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.6.4. Осуществляют 3 параллельные измерения. Устанавливают площади пиков сероуглерода, соответствующие содержанию действующего вещества.

Сначала хроматографируют пробы с минимальным содержанием дитиокарбамата, последовательно переходя к более концентрированным образцам. Это необходимо для исключения эффекта «памяти» колонки, газовых коммуникаций и шприца, используемого для дозирования проб. После анализа проб с относительно высоким содержанием сероуглерода нужно убедиться в отсутствии «памяти» путем дозирования в хроматограф воздуха из нагретого до 60 °С шприца. При наличии на хромато-

грамме пика сероуглерода шприц следует промыть дистиллированной водой и высушить. При сохранении мешающего пика шприц заменяют.

До начала использования медицинского шприца для дозирования парогазовой фазы в хроматограф, его следует проверить на герметичность соединения иглы с канюлей шприца. Для этого на острие иглы накалывают силиконовую прокладку для испарителя хроматографа и нижнюю часть шприца погружают в стакан с водой. При попытке выдавливания воздуха из цилиндра шприца штоком из проверяемых соединений не должны появляться пузырьки воздуха.

7.6.3. Условия хроматографирования при автоматическом дозировании парогазовой фазы

Хроматограф газовый «Кристалл 2000М», оснащенный электронно-захватным или пламенно-фотометрическим детектором, специфичным на серу.

Колонка капиллярная VF-5ms длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 50 °С, выдержка 1,5 мин, нагрев колонки со скоростью 25 °/мин до температуры 100 °С.

Температура испарителя: 200 °С.

Температура термостата дозатора равновесного пара 90 °С; температура крана-дозатора 140 °С.

Скорость газа 1 (азот): давление 8,3 кПа; 25,204 $см^3$/с, поток 3,206 $см^3$/мин;

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 4,7.

Скорость газа 1 (азот): давление 90 кПа, 38,522 $см^3$/с, поток 1,783 $см^3$/мин.

7.6.3.1. Электронно-захватный детектор (ДЭЗ).

Температура детектора: 300 °С.

7.6.3.2. Пламенно-фотометрический детектор (ПФД)

Температура детектора: 160 °С.

Водород – 140 $см^3$/мин.

Воздух – 50 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $см^3$.

Ориентировочное время удерживания сероуглерода: 1,178—1,202 мин.

Линейный диапазон детектирования: 0,05—0,5 нг (серия 1).

7.6.4. Условия хроматографирования при ручном дозировании парогазовой фазы

7.6.4.1. Пламенно-фотометрический детектор.

Хроматограф газовый «Perkin Elmer» Avto System Gas Chromatograph, оснащенный ПФД, специфичным на серу.

Колонка фторопластовая, длиной 2 м, внутренним диаметром 2 мм, заполненная Хроматоном N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм) с 15 % Апиезона L.

Температура термостата колонки – 60 °С

детектора – 200 °С

испарителя – 120 °С

Скорость газа-носителя (азота) – 30 $см^3$/мин

Скорость водорода – 65 $см^3$/мин

Скорость потока воздуха – 100 $см^3$/мин

Объем вводимой пробы – 1 $см^3$

Ориентировочное время удерживания сероуглерода – 42—48 с

7.6.4.2. Детектор постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПР)

Хроматограф газовый «Цвет-800», оснащенный ДПР.

Колонка стеклянная, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хроматоном N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм) с 15 % Апиезона L.

Температура термостата колонки – 60 °С

детектора – 150 °С

испарителя – 120 °С

Скорость газа-носителя (азота) – 40 $см^3$/мин

Объем вводимой пробы – 1$см^3$

Ориентировочное время удерживания сероуглерода – 69—76 с

Линейный диапазон детектирования: 0,2—2,0 нг (серия 2).

Внимание! В процессе выполнения всех измерений необходимо тщательно контролировать постоянство основных параметров работы прибора (температуры колонки, расходы газа-носителя и вспомогательных газов), а также температуру и время термостатирования проб.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТ: вода – Р 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб»; почва – 17.4.3.01—83 «Охрана природы. Почва. Общие требования к отбору проб», 28168—89 «Почвы. Отбор проб» и «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.79 № 2051-79).

Отобранные пробы воды и почвы хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более суток. Почву подсушивают в темноте до постоянного веса и хранят в защищенном от света месте при комнатной температуре не более 2 дней. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С.

Перед анализом образцы воды фильтруют через неплотный бумажный фильтр, почвы просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

9. Выполнение определения

9.1. Почва

9.1.1. Подготовка образцов при автоматическом дозировании парогазовой фазы

Образец воздушно-сухой почвы массой 5,0 г помещают в стеклянную виалу объемом 20 $см^3$, смачивают пробу 5,0 $см^3$ деионизованной воды, помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну, вносят 5,0 $см^3$ раствора двухлористого олова с массовой долей 1,5 % (п. 7.3). Виалы закрывают силиконовыми прокладками и герметично обжимают алюминиевыми колпачками, помещают на 1 ч в термостат дозатора равновесного пара (90 °С). В процессе термостатирования виалы периодически (через 10—12 мин) помещают в ультразвуковую ванну на 1—2 мин. Дозирование парогазовой фазы в хроматограф осуществляют с помощью специального пневматического дозатора. Анализ проводят в условиях хроматографирования по п. 7.6.3. Устанавливают площадь пика.

Для образцов, дающих пики, площадь (высота) которых больше, чем площадь (высота) пика градуировочного раствора с содержанием дитиокарбаматов 0,5 мкг, анализ повторяют, увеличивая деление потока на входе в колонку в кратное число раз (коэффициент *К*), которое учитывается при обработке результатов анализа по п. 10.

9.1.2. Подготовка образцов при ручном дозировании парогазовой фазы

Образец воздушно-сухой почвы массой 20 г помещают во флакон вместимостью 100 $см^3$, смачивают 5,0 $см^3$ деионизованной воды, помещают на 5 мин в ультразвуковую ванну, вносят 25,0 $см^3$ раствора двухлористого олова с массовой долей 1,5 % (п. 7.3). Флаконы закрывают герметичными крышками с самоуплотняющимися прокладками и помещают на 1 ч в термостат при 80 °С. Затем, не вынимая пробы из термостата, отбирают с помощью шприца, нагретого до 60 °С, парогазовую фазу в объеме 1 $см^3$, вводят в испаритель хроматографа и анализируют в условиях хроматографирования по пп. 7.6.4.1 или 7.6.4.2. Перед введе-

нием в испаритель исследуемой пробы, проверяют чистоту шприца. Для этого вводят в хроматограф 1 см^3 воздуха из нагретого до 60 °С шприца. При наличии на хроматограмме пика сероуглерода шприц следует промыть дистиллированной водой и высушить. При сохранении мешающего пика шприц заменяют.

Пробу дважды вводят в испаритель хроматографа. Устанавливают площадь пика.

Для образцов, дающих пики, площадь (высота) которых больше, чем площадь (высота) пика градуировочного раствора с содержанием какого-либо из дитиокарбаматов 2,0 мкг, объем парогазовой фазы, вводимой в испаритель хроматографа, уменьшают, но не более, чем в 5 раз (до 0,2 см^3).

9.2. Вода

9.2.1. Подготовка образцов при автоматическом дозировании парогазовой фазы

Образец отфильтрованной воды объемом 10,0 см^3 помещают в стеклянную виалу объемом 20 см^3. Вносят 5,0 см^3 раствора двухлористого олова с массовой долей 1,5 % (п. 7.3). Виалы закрывают силиконовыми прокладками и герметично обжимают алюминиевыми колпачками, помещают на 1 ч в термостат дозатора равновесного пара (90 °С). В процессе термостатирования виалы периодически (через 10—12 мин) помещают в ультразвуковую ванну на 1—2 мин. Дозирование парогазовой фазы в хроматограф осуществляют с помощью специального пневматического дозатора. Анализ проводят в условиях хроматографирования по п. 7.6.3. Устанавливают площадь пика.

Для образцов, дающих пики, площадь которых больше, чем площадь (высота) пика градуировочного раствора с содержанием какого-либо из дитиокарбаматов 0,5 мкг, анализ повторяют, увеличивая деление потока на входе в колонку в кратное число раз (коэффициент *К*) которое учитывается при обработке результатов анализа по п. 10.

9.2.2. Подготовка образцов при ручном дозировании парогазовой фазы

Образец отфильтрованной воды объемом 40 см^3 помещают во флакон вместимостью 100 см^3. Вносят 10 см^3 раствора двухлористого олова с массовой долей 1,5 % (п. 7.3). Флаконы закрывают герметичными крышками с самоуплотняющимися прокладками и помещают на 1 ч в термостат при 80 °С. Затем, не вынимая пробы из термостата, отбирают с помощью шприца, нагретого до 60 °С, парогазовую фазу в объеме 1 см^3, вводят в испаритель хроматографа и анализируют в условиях хро-

матографирования по п. 7.6.4. Перед введением в испаритель исследуемой пробы проверяют чистоту шприца. Для этого вводят в хроматограф 1 $см^3$ воздуха из нагретого до 60 °С шприца. При наличии на хроматограмме пика сероуглерода шприц следует промыть дистиллированной водой и высушить. При сохранении мешающего пика шприц заменяют.

Пробу дважды вводят в испаритель хроматографа. Устанавливают площадь пика.

Для образцов, дающих пики, площадь (высота) которых больше, чем площадь (высота) пика градуировочного раствора с содержанием какого-либо из дитиокарбаматов 2,0 мкг, объем парогазовой фазы, вводимой в испаритель хроматографа, уменьшают, но не более, чем в 5 раз (до 0,2 $см^3$).

10. Обработка результатов измерений

Содержание манкоцеба, тирама, метирама или цинеба в пробе сопоставительно оценивают по площади (высоте) хроматографического пика аналитического стандарта, введенного в испаритель непосредственно после хроматографирования исследуемого образца, площадь (высота) которого близка к площади исследуемого образца (п. 10.1) или по градуировочной характеристике (п. 10.2).

10.1. Массовую концентрацию дитиокарбаматов в пробе (X, мг/кг; $мг/дм^3$) по соотношению площадей (высот) хроматографических пиков сероуглерода в исследуемом и градуировочном образце рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot S_{пр} \cdot W_{ст} \cdot K}{S_{ст} \cdot W_{пр} \cdot m}, \text{ где}$$

X – содержание дитиокарбамата в пробе, мг/кг; $мг/дм^3$;

A – содержание дитиокарбамата в градуировочном растворе, мкг;

$S_{пр}$ – площадь (или высота) пика CS_2, образующегося в результате гидролиза исследуемой пробы, мВ · с (мВ);

$S_{ст}$ – площадь (или высота) пика CS_2, образующегося в результате гидролиза аналитического стандарта, мВ · с (мВ)*;

$W_{пр}$ – объем парогазовой фазы пробы, введенной в испаритель хроматографа, $см^3$;

$W_{ст}$ – объем парогазовой фазы аналитического стандарта (градуировочного раствора), введенной в испаритель хроматографа, $см^3$;

---

* Различие не более чем ± 50 % от площади исследуемой пробы при применении ЭЗД (ДПР) и ± 25 % – при применении ПФД.

m – масса (объем) анализируемого образца, г (см^3);

K – коэффициент, учитывающий величину увеличения деления потока на входе в колонку (анализ образцов с содержанием дитиокарбамата, превышающим 0,1 мг/кг или 0,05 мг/дм^3, при использовании автоматического дозатора равновесного пара).

10.2. Расчет содержания дитиокарбамата в пробе (X, мг/кг; мг/дм^3) на основе градуировочной характеристики зависимости площади (или высоты) хроматографического пика (S, мВ · с или мВ) от содержания вещества в градуировочном растворе пробы (C, мкг): линейная зависимость (S – содержание вещества) – при применении ЭЗД и ДПР, логарифмическая зависимость (lgS – содержание вещества) при применении ПФД, выполняют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot W_{ст} \cdot K}{m \cdot W_{пр}}, \text{ где}$$

C – содержание дитиокарбамата, найденное по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика сероуглерода, мкг;

$W_{пр}$ – объем парогазовой фазы пробы, введенной в испаритель хроматографа, см^3;

$W_{ст}$ – объем парогазовой фазы аналитического стандарта (градуировочного раствора), введенной в испаритель хроматографа, см^3;

m – масса (объем) анализируемого образца, г (см^3);

K – коэффициент, учитывающий величину увеличения деления потока на входе в колонку (анализ образцов с содержанием дитиокарбамата, превышающим 0,1 мг/кг или 0,05 мг/дм^3, при использовании автоматического дозатора равновесного пара).

Примечание: Идентификация и расчет концентрации вещества в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы обработки хроматографических данных, включенной в аналитическую систему.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости:

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r, \text{ где} \qquad (1)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/кг; мг/дм^3;

r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2{,}8\sigma_r$.

При невыполнении условия выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

($\bar{X} \pm \Delta$) мг/кг; мг/дм^3 при вероятности $P = 0{,}95$, где

$\bar{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг; мг/дм^3;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг; мг/дм^3;

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание вещества в пробе почвы или воды менее 0,01 мг/кг; 0,005 мг/дм^3*»*

* – *0,01 мг/кг; 0,005 мг/дм^3 – пределы обнаружения в почве и воде, соответственно.*

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание дитиокарбамата в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,05 до 0,5 мкг/см^3 (автоматическое дозирование парогазовой фазы) и от 0,2 до 2,0 мкг/см^3 (ручное дозирование парогазовой фазы).

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq 2{,}26\text{, где}$$

X – концентрация дитиокарбамата в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора дитиокарбамата, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

2,26 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 2,26 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов дитиокарбаматов, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно пп. 7.6.1 или 7.6.2.

Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д \geq \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}'}\text{, где}$$

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\bar{X}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/кг; мг/дм^3, при этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\,\Delta\text{, где}$$

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}\text{, где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном определяемых концентраций, табл. 1), %.

Контрольный параметр процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг; мг/дм^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{X}'} + \Delta^2_{л,\bar{X}}}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R)

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le R, \text{ где} \qquad (3)$$

X_1, X_2 – расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/кг; мг/дм^3;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

14. Разработчики

Ракитский В. Н., Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Ларькина М. В, Волкова В. Н., Егорова М. В., Горячева Л. В., Рогачева С. К., Мухина Л. П. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора).

gost.e-ecolog.ru