РД 52.18.180—2001

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

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

gost.e-ecolog.ru

РД 52.18.180—2001

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

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

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Научно-производственным объединением „Тайфун"

2 РАЗРАБОТЧИКИ Э. И. Бабкина, канд. хим. наук; Л. Б. Алексеева; Г. Н. Мальцев; Ж. Н. Трублаевич, канд. библ. наук; А. Ф. Ковалев; В. А. Красковская

3 УТВЕРЖДЕН Федеральной службой России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей природной среды от 2001—24—05

4 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ выдано НПО „Тайфун" № 7-99 от 1999—12—10

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАНО ЦКБ ГМП за № РД 52.18.180—2001 от 2001—05—06

ВЗАМЕН РД 52.18.180—89

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Характеристики погрешности измерений 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы 3
5 Метод измерений 7
6 Требования безопасности и охраны окружающей среды . . 8
7 Требования к квалификации операторов 8
8 Условия выполнения измерений 9
9 Подготовка к выполнению измерений 9
10 Выполнение измерений 25
11 Обработка и оформление результатов измерений 32
12 Контроль точности результатов измерений 33
13 Затраты рабочего времени на определение массовой доли пестицидов в пробах 35
Приложение А Форма рабочего журнала 36
Приложение Б Библиография 37

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

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

Дата введения 2002—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерений (МВИ) массовой доли галоидорганических пестицидов *п, п'*-ДДТ, *п, п'*-ДДЭ, альфа-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, трифлуралина (далее пестициды) в объединенных пробах (далее проба) почвы методом газожидкостной хроматографии и предназначены для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением почв остаточным количеством пестицидов.

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

— для *п, п'*-ДДТ от 0,01 до 10,00;
— для *п, п'*-ДДЭ от 0,005 до 10,00;
— для альфа-ГХЦГ от 0,01 до 10,00;
— для гамма-ГХЦГ от 0,01 до 10,00;
— для трифлуралина от 0,05 до 10,00.

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящих методических указаниях использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.007—76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.0.0.02—79 Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязнения атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения

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

ГОСТ 17.4.3.03—85 Охрана природы. Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ

Примечание — Ссылки на остальные стандарты приведены в разделе 4.

3 Характеристики погрешности измерений

3.1 При величинах предельно допустимых концентраций (ПДК) [1], приложение Б, и диапазонах значений массовых долей, указанных в таблице 1, погрешность измерений соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1.

Таблица 1

Наименование пестицида	ПДК, мг/кг	Диапазон измеряемых значений массовой доли, мг/кг	Характеристика	
			случайной составляющей погрешности (показатель воспроизводимости) σ (Δ), мг/кг	погрешности (показатель точности) Δ при $P = 0,95$, мг/кг.
п, п'-ДДТ	0,1 суммарно	От 0,01 до 10,0	0,19 · X*	0,38 · X
п, п'-ДДЭ		От 0,01 до 10,0	0,20 · X	0,40 · X
Альфа-ГХЦГ	0,1	От 0,01 до 10,0	0,26 · X	0,50 · X
Гамма-ГХЦГ	0,1	От 0,01 до 10,0	0,26 · X	0,50 · X
Трифлуралин	0,1**	От 0,05 до 10,0	0,19 · X	0,38 · X

*X — измеренное значение массовой доли пестицида.
**Для трифлуралина приведена ориентировочно допустимая концентрация.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений:

— весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 500 г и пределом допустимой погрешности не более ± 38 мг — ГОСТ 24104—88;

— весы аналитические с наибольшим пределом взвешивания 200 г и пределом допустимой погрешности не более ± 0,75 мг — ГОСТ 24104—88;

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

— микрошприцы типа МШ-10М вместимостью 1; 10 мкл — ТУ 2.833.106—90;

— цилиндры мерные исполнения 3 вместимостью 25; 50; 100; 250 мл — ГОСТ 1770—74;

— колбы мерные исполнения 1 вместимостью 25; 50; 100; 250 мл 2-го класса точности — ГОСТ 25336—82;

— пипетки исполнения 8 вместимостью 0,2 мл; исполнения 4 вместимостью 2 мл; исполнения 6 вместимостью 5; 10 мл 2-го класса точности — ГОСТ 29227—91;

— пробирки исполнения 2 вместимостью 10; 15; 20 мл с ценой деления 0,1 мл — ГОСТ 25336—82;

— термометр ртутный стеклянный лабораторный с диапазоном измерения от 0 до 150 °С и ценой деления 1 °С.

Примечание — Допускается применение средств измерений другого типа, обеспечивающих необходимую точность измерений.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие вспомогательные устройства:

— колонки газохроматографические стеклянные длиной от 1 до 2 м с внутренним диаметром 2 мм (далее колонки) — ТУ 1.550.150—85;

— колбы конические вместимостью 100; 250 мл — ГОСТ 25336—82;

— воронки делительные вместимостью 25; 100; 250 мл — ГОСТ 25336—82;

— стаканы исполнения 1 вместимостью 50; 100; 250; 400 мл — ГОСТ 25236—82;

— стаканчики для взвешивания (бюксы) — ГОСТ 25336—82;

— бумага фильтровальная лабораторная — ГОСТ 12026—76;

— воронки лабораторные типа В диаметром от 50 до 80 мм — ГОСТ 25336—82;

— баня водяная — ТУ 64-1-2850-76;

— колбы круглодонные исполнения.1 вместимостью 250 мл — ГОСТ 25336—82;

— колбы Г-образные вместимостью от 40 до 60 мл для концентрирования гексановых экстрактов (рисунок.1);

— колбы с оттянутым донышком исполнения 0 вместимостью 50 мл — ГОСТ 25336—82;

— аппарат для перегонки органических растворителей (рисунок 2) или колба Фаворского — ГОСТ 25336—82;

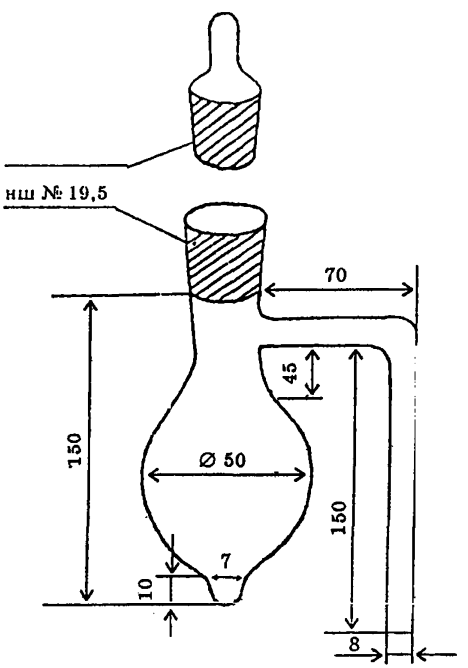


Рисунок 1 — Г-образная колба для концентрирования экстрактов

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

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

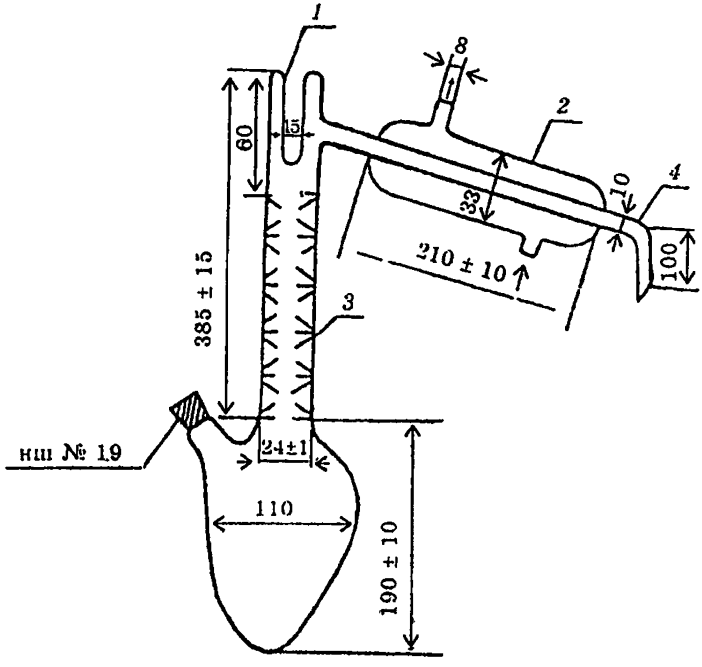
— центрифуга ЦЛС-3 — ТУ 5-375-4170—73;

— ротационный испаритель ИР-1 М2 — ТУ 25-1173.102—84;

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

— плитка электрическая с закрытой спиралью мощностью 800 Вт.

Примечание — Допускается применение вспомогательных устройств другого типа, обеспечивающих необходимую точность измерений.



1 — паз для термометра; *2* — обратный холодильник; *3* — елочный дефлегматор; *4* — аллонж

Рисунок 2 — Аппарат для перегонки органических растворителей

4.3 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

— азот газообразный особой чистоты 1-го сорта — ГОСТ 9293—82;

— ацетон, ч. д. а. — ГОСТ 2603—79;

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

— гептан эталонный, нормальный — ГОСТ 25828—83;

— эфир этиловый технический — ФС 42-3643—98, перегнанный;

— спирт этиловый ректификованный высшей очистки — ГОСТ 5962—67 или спирт этиловый ректификованный технический высший сорт — ГОСТ 18300—87, перегнанный;

— спирт изопропиловый абсолютизированный — ГОСТ 9805—84;

— вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72;

— натрий сернокислый безводный (далее натрий сернокислый), ч. д. а. — ГОСТ 4166—76;

— натрий сернистокислый, ч. д. а. — ГОСТ 195—77;

— аммоний хлористый, х. ч. — ГОСТ 3773—72;

— кислота серная (удельный вес 1,84), х. ч. — ГОСТ 4204—77;

— калия гидроокись, х. ч. — ГОСТ 24363—80;

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

— тетрабутиламмоний (далее ТБА) сернокислый, 15 %-й раствор — ТУ 6-09-06-719—77;

— бумага индикаторная универсальная — ТУ 6-09-181—76;

— вата — ГОСТ 5556—81, обезжиренная (промытая ацетоном и гексаном);

— хроматон N-AW-DMCS или N-AW-HMDS зернения от 0,125 до 0,160 мм, или от 0,160 до 0,200 мм с нанесенной жидкой фазой SE-30 в количестве 5 %;

— хроматон N-AW-DMCS или N-AW-HMDS зернения от 0,125 до 0,160 мм, или от 0,160 до 0,200 мм с нанесенной жидкой фазой XE-30 в количестве 5 %;

— хроматон N-AW-DMCS или N-AW-HMDS зернения от 0,125 до 0,160 мм, или от 0,160 до 0,200 мм с нанесенной жидкой фазой SE-30 в количестве 5 % или XE-60 в количестве 5 %, или OV-17 в количестве 5 %;

— стандартный раствор *п, п'*-ДДТ (4, 4'-ДДТ) с массовой концентрацией 100 мкг/мл — ГСО 7302—96;

— стандартный раствор *п, п'*-ДДЭ (4, 4'-ДДЭ) с массовой концентрацией 100 мкг/мл — ГСО 7301—96;

— стандартный раствор альфа-ГХЦГ с массовой концентрацией 100 мкг/мл — ГСО 8024—94;

— стандартный раствор гамма-ГХЦГ с массовой концентрацией 100 мкг/мл — ГСО 7308—96;

— стандартный раствор трифлуралина (трефлана) с массовой концентрацией 100 мкг/мл — ГСО 7317—96.

Примечание — Допускается применение реактивов и материалов другого типа, обеспечивающих необходимую точность измерений.

5 Метод измерений

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

5.1.1 Извлечение пестицидов из почвы производится путем их экстракции ацетоном или смесью ацетона с гексаном 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 Количественное определение массовой доли пестицидов проводят методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора типа электронного захвата с применением разделительных фаз различной полярности путем сравнения высот пиков аналитических сигналов анализируемого и градуировочного растворов.

5.2 Минимально детектируемые количества пестицидов в аликвоте объемом 4 мкл составляют, нг:

— для *п, п'*-ДДТ от 0,04 до 0,06;

— для *п, п'*-ДДЭ от 0,02 до 0,03;

— для альфа-ГХЦГ от 0,004 до 0,006;

— для гамма-ГХЦГ от 0,004 до 0,006;

— для трифлуралина от 0,05 до 0,10.

6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

6.1 Безопасность труда при проведении анализов обеспечивают в соответствии с [2].

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.

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

6.5 При приготовлении разбавленных растворов серной кислоты необходимо строго соблюдать правила добавления серной кислоты в воду.

6.6 Сливы (отработанные растворы) 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 [2]. После заполнения емкости со сливами транспортируют на городскую свалку или сливают в специальные емкости, находящиеся на территории организации.

7 Требования к квалификации операторов

7.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица (инженеры, техники или лаборанты со средним специальным образованием), прошедшие соответствующую подготовку, имеющие навыки работы в химической лаборатории и ознакомленные с инструкцией по эксплуатации хроматографа, с помощью которого производят выполнение измерений.

8 Условия выполнения измерений

8.1 Измерения следует выполнять при нормальных условиях:

Температура окружающего воздуха, С . . . . . 20 ± 10

Относительная влажность окружающего воздуха, % . . . . . от 30 до 40

Атмосферное давление кПа (мм рт. ст.) . . . . . от 84 до 106 (от 630 до 795)

Напряжение питающей сети переменного тока (50 Гц), В . . . . . 220 ± 4,4

8.2 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования ГОСТ 17.4.3.03.

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

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

— присутствия в экстракте пробы почвы коэкстрактивных (попутно извлекающихся) веществ.

8.4 Устранение мешающих факторов проводят по 10.12

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб почвы

9.1.1 Отбор проб почвы для определения массовой доли пестицидов производят по ГОСТ 17.4.3.01 и [3, 4].

9.1.2 Пробы хранят при нормальных условиях (по 8.1) только в воздушно-сухом состоянии в упаковке из картона, ткани, крафт-бумаги или кальки в лабораторном помещении от 4 до 6 мес.

Примечание — Недопустимо использование емкостей из пластмассовых материалов для хранения проб.

9.1.3 Контроль условий хранения проб проводят по [5].

9.2 Подготовка проб к анализу

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

9.2.2 Из пробы, приготовленной по 9.2.1, отбирают навеску пробы: на лабораторных весах взвешивают в химическом стакане одну навеску пробы массой 10 г и через химическую воронку помещают в круглодонную колбу вместимостью 250 мл с нормальным шлифом № 29 (при экстракции нагреванием) или в коническую колбу вместимостью 250 мл (при экстракции встряхиванием).

9.2.3 При подготовке к экстракции смесью гексана и ацетона нагреванием навеску пробы помещают через химическую воронку в круглодонную колбу вместимостью 250 мл, добавляют 3 мл дистиллированной воды, равномерно распределяя ее по поверхности почвы. Круглодонную колбу закрывают притертой пробкой и оставляют закрытой от 20 до 28 ч.

9.2.4 При подготовке к экстракции смесью гексана и ацетона встряхиванием, навеску пробы помещают через химическую воронку в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 10 мл водного раствора хлористого аммония 1 %-й концентрации. Коническую колбу закрывают притертой пробкой и оставляют закрытой от 20 до 28 ч.

9.3 Приготовление рабочих растворов

9.3.1 Рабочий раствор смеси ТБА сернокислого с массовой концентрацией 34 мг/мл и натрия сернистокислого с массовой концентрацией 250 мг/мл готовят следующим образом:

— в колбу вместимостью 250 мл помещают 11,3 мл раствора ТБА сернокислого 15 %-й массовой концентрации и добавляют 38,7 мл дистиллированной воды;

— на аналитических весах взвешивают в стакане 12,5 г натрия сернистокислого и вводят в раствор ТБА сернокислого;

— полученный раствор помещают в делительную воронку вместимостью от 100 до 250 мл, отбирают 20 мл гексана и вводят его в делительную воронку с раствором;

— смесь встряхивают вручную от 3 до 5 мин;

— после разделения слоев водный слой сливают в стакан, гексановый слой отбрасывают в слив. Водный слой возвращают в делительную воронку и еще дважды последовательно встряхивают с двумя порциями гексана по 20 мл 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.

9.3.2 Рабочий раствор серной кислоты 50 %-й массовой концентрации готовят следующим образом:

— в коническую термостойкую колбу вместимостью 250 мл помещают 50 мл дистиллированной воды;

— отбирают 27 мл концентрированной серной кислоты и вводят ее в дистиллированную воду, осторожно помешивая раствор стеклянной палочкой;

— полученный раствор охлаждают до комнатной температуры.

9.3.3 Рабочий раствор серной кислоты 1 %-й массовой концентрации готовят следующим образом:

— в мерную колбу вместимостью 50 мл помещают от 20 до 30 мл дистиллированной воды;

— отбирают 1 мл раствора серной кислоты 50 %-й массовой концентрации, приготовленного по 9.3.2, и вводят его в дистиллированную воду, осторожно помешивая содержимое колбы круговыми движениями;

— объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой.

9.3.4 Рабочий раствор аммония хлористого 1 %-й массовой концентрации или натрия двууглекислого 1 %-й массовой концентрации готовят следующим образом:

— на технических весах взвешивают в стакане 1 г аммония хлористого или натрия двууглекислого и помещают навеску в колбу вместимостью 250 мл;

— отбирают 99 мл дистиллированной воды и вводят ее в ту же колбу;

— содержимое колбы перемешивают вращательными движениями до полного растворения навески.

9.4 Приготовление градуировочных растворов

9.4.1 Оценку погрешности приготовления исходных градуировочных растворов пестицидов и аттестованной смеси пестицидов (АСП) производят в соответствии с [6].

9.4.2 Исходные градуировочные растворы *п, п'*-ДДТ, *п, п'*-ДДЭ, альфа-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, трифлуралина с массовой концентрацией 1 мкг/мл готовят следующим образом:

— в мерные колбы вместимостью 100 мл отбирают по 1 мл стандартных растворов пестицидов с массовой концентрацией 100 мкг/мл;

— объем растворов доводят до меток на колбах гексаном;

— каждому из исходных градуировочных растворов приписывают массовую концентрацию 1 мкг/мл.

9.4.3 Исходный градуировочный раствор трифлуралина с массовой концентрацией 0,2 мкг/мл готовят следующим образом:

— в мерную колбу вместимостью 50 мл отбирают 10 мл раствора трифлуралина с массовой концентрацией 1 мкг/мл, приготовленного по 9.4.2;

— объем раствора доводят до метки на колбе гексаном;

— полученному исходному градуировочному раствору приписывают массовую концентрацию 0,2 мкг/мл.

9.4.4 Приготовление АСП, *п, п'*-ДДТ, *п, п'*-ДДЭ, альфа-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ производят следующим образом:

— в мерную колбу вместимостью 50 мл отбирают 10 мл раствора *п, п'*-ДДТ, 5 мл раствора *п, п'*-ДДЭ, 1 мл раствора гамма-ГХЦГ, 1 мл раствора альфа-ГХЦГ с массовой концентрацией 1 мкг/мл каждый;

— объем раствора доводят до метки на колбе гексаном;

— полученному градуировочному раствору смеси пестицидов приписывают массовую концентрацию, мкг/мл:

— *п, п'*-ДДТ 0,20;

— *п, п'*-ДДЭ 0,10;

— гамма-ГХЦГ 0,02;

— альфа-ГХЦГ 0,02.

9.5 Приготовление почвенных экстрактов из навесок проб

9.5.1 Экстракцию пестицидов смесью гексана и ацетона при нагревании производят следующим образом:

— экстракцию проводят через период времени от 20 до 28 ч после увлажнения навески пробы по 9.2.3;

— отбирают 20 мл ацетона и вносят в круглодонную колбу (далее колба) с навеской пробы, подготовленной по 9.2.3;

— отбирают 10 мл гексана и вносят в ту же колбу. В случае экстракции пестицидов из южных черноземов (Молдавия) в колбу вносят только 30 мл ацетона без гексана;

— содержимое колбы перемешивают несколькими вращательными движениями;

— подсоединяют колбу к холодильнику в соответствии с рисунком 3, и колбу отпускают в водяную баню с температурой воды от 55 до 65 °С;

— проводят выдержку в течение 1 ч при постоянной подаче холодной воды через холодильник;

— через 1 ч колбу вместе с холодильником вынимают из водяной бани и охлаждают при комнатной температуре от 7 до 10 мин;

— отсоединяют колбу от холодильника и с помощью ацетона объемом от 5 до 7 мл из пипетки смывают внутреннюю и внешнюю стороны шлифа холодильника, сливая ацетон в колбу;

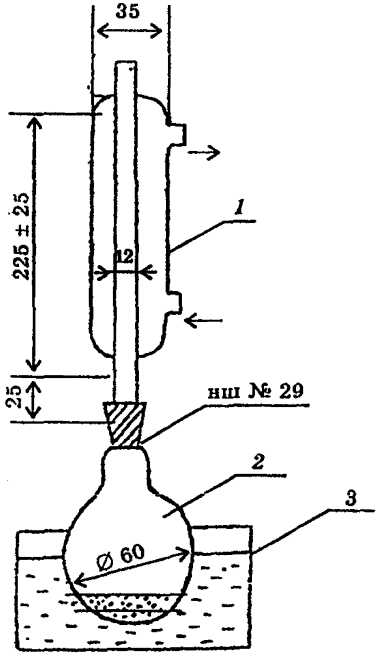
— в химическую воронку диаметром от 5 до 8 см помещают бумажный фильтр и смачивают его 1 или 2 мл ацетона;

— химическую воронку с бумажным фильтром вставляют в коническую колбу вместимостью 100 мл;

— жидкую часть содержимого колбы переносят на бумажный фильтр;

— отбирают 10 мл ацетона и приливают к навеске пробы, оставшейся в колбе;

— содержимое колбы перемешивают и жидкую часть переносят на тот же бумажный фильтр;



1 — обратный холодильник; *2* — колба для экстракции; *3* — водяная баня

Рисунок 3 — Аппарат для экстракции пестицидов из проб почвы

— отбирают 10 мл ацетона, вводят в колбу, перемешивают все содержимое колбы (по возможности вместе с почвой) и переносят на тот же бумажный фильтр.

Примечание — Недопустимо попадание частиц почвы в фильтрат.

9.5.2 Экстракцию пестицидов смесью гексана и ацетона при встряхивании производят следующим образом:

— экстракцию проводят через период времени от 20 до 28 ч после увлажнения навески пробы по 9.2.4;

— отбирают 30 мл ацетона и вносят в коническую колбу с навеской пробы, подготовленной по 9.2.4;

— отбирают 30 мл гексана и 30 мл ацетона и вносят в ту же коническую колбу;

— смесь в конической колбе встряхивают в течение 1 ч на аппарате для встряхивания с частотой 50 Гц;

— через 1 ч содержимое конической колбы переносят в центрифужную пробирку вместимостью 200 мл, которую помещают в центрифугу и центрифугируют при скорости от 1500 до 2000 об/мин от 10 до 15 мин;

— жидкую часть (центрифугат) сливают в делительную воронку вместимостью 500 мл;

— отбирают 10 мл раствора аммония хлористого 1 %-й массовой концентрации и вводят в центрифужную пробирку;

— оставшуюся в пробирке твердую часть встряхивают вручную вращательными движениями, опять переносят в коническую колбу и добавляют 30 мл ацетона и 30 мл гексана;

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

— содержимое конической колбы переносят в ту же центрифужную пробирку, помещают ее в центрифугу и центрифугируют при скорости от 1500 до 2000 об/мин от 10 до 15 мин;

— жидкую часть (центрифугат) сливают в делительную воронку к первой порции центрифугата;

— отбирают 250 мл 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 для разделения слоев;

— после разделения слоев водно-ацетоновый слой сливают в стакан, гексановый слой сушат фильтрованием через натрий сернокислый по 9.5.4;

— водно-ацетоновый слой возвращают в исходную делительную воронку и добавляют 10 мл гексана;

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

— после разделения слоев водно-ацетоновый слой сливают в исходный стакан, гексановый слой сушат фильтрованием через первоначальный натрий сернокислый;

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

9.5.3 Экстракцию пестицидов ацетоном при встряхивании производят следующим образом:

— экстракцию проводят через период времени от 20 до 28 ч после увлажнения навески пробы по 9.2.4;

— отбирают 40 мл ацетона и вводят в коническую колбу с навеской пробы, подготовленной по 9.2.4;

— смесь в конической колбе встряхивают в течение 1 ч на аппарате для встряхивания с частотой 50 Гц;

— жидкую часть содержимого конической колбы переносят на бумажный фильтр по 9.5.1;

— в коническую колбу с остатком навески пробы вводят 30 мл ацетона и смесь встряхивают в течение 0,5 ч на аппарате для встряхивания с частотой 50 Гц;

— все содержимое конической колбы переносят на тот же бумажный фильтр;

— почву на бумажном фильтре промывают ацетоном объемом 10 мл.

9.5.4 Фильтрование через натрий сернокислый производят следующим образом:

— на технических весах взвешивают от 15 до 20 г натрия сернокислого и переносят его в химическую воронку диаметром от 5 до 8 см, в которую предварительно помещен кусочек обезжиренной ваты, препятствующей высыпанию натрия сернокислого;

— натрий сернокислый в химической воронке смачивают гексаном объемом от 5 до 7 мл до появления первой капли;

— воронку помещают в коническую колбу вместимостью 100 мл;

— гексановый экстракт пропускают через натрий сернокислый.

Примечание — Недопустимо попадание сернокислого натрия в фильтрат.

9.6 Концентрирование экстрактов

9.6.1 Концентрирование экстрактов, полученных экстракцией навесок проб смесью гексана и ацетона при нагревании по 9.5.1, производят следующим образом:

– в отфильтрованный экстракт вводят от 2 до 3 мл гептана;

– экстракт переносят из конических в Г-образные колбы так, чтобы было заполнено не более 2/3 объема Г-образной колбы;

— Г-образные колбы помещают на водяную баню с температурой воды от 55 до 65 С и выдерживают при указанной температуре до объема от 5 до 7 мл;

— оставшиеся в конических колбах экстракты приливают к остаткам в Г-образных колбах и продолжают концентрирование при указанной температуре до объема от 5 до 7 мл;

— Г-образные колбы вынимают из водяной бани и охлаждают при комнатной температуре;

— после охлаждения содержимое Г-образных колб переносят в делительные воронки вместимостью 100 мл, куда предварительно помещено от 25 до 35 мл дистиллированной воды;

— Г-образные колбы ополаскивают ацетоном объемом от 1 до 2 см, сливая ацетон в делительные воронки с концентрированным экстрактом;

— Г-образные колбы ополаскивают 5 мл гексана и гексан сливают в те же делительные воронки с экстрактом;

– содержимое делительных воронок встряхивают от 1 до 2 мин, периодически осторожно открывая пробку, и оставляют на время от 5 до 10 мин для разделения слоев;

– водно-ацетоновый слой сливают в стаканы, а гексановый переносят в другие делительные воронки вместимостью от 25 до 30 мл;

– водно-ацетоновый слой возвращают в первые делительные воронки, дважды экстрагируют гексаном порциями по 5 мл, гексановые экстракты объединяют.

В результате проведенных операций получают гексановые экстракты объемом от 12 до 17 мл.

9.6.2 Концентрирование гексановых экстрактов, полученных экстракцией навесок проб смесью гексана и ацетона при встряхивании по 9.5.2, производят следующим образом:

— в гексановый экстракт вносят 2 или 3 мл гептана и переносят его в Г-образные колбы по 9.6.1;

— Г-образные колбы с гексановым экстрактом помещают на водяную баню с температурой воды от 72 до 78 °С и выпаривают при указанной температуре до объема от 5 до 7 мл;

— оставшийся гексановый экстракт приливают к остатку в Г-образных колбах и продолжают концентрирование до объема от 5 до 7 мл.

9.6.3 Концентрирование гексановых и ацетоно-гексановых экстрактов с помощью ротационного испарителя производят следующим образом:

— экстракты переносят в круглодонную колбу ротационного испарителя вместимостью 250 мл;

— к ротационному испарителю подсоединяют круглодонную колбу и помещают ее на водяную баню. При концентрировании ацетоно-гексановых экстрактов температура водяной бани должна быть от 30 до 35 °С, при концентрировании гексановых экстрактов — от 40 до 43 °С;

— экстракты концентрируют при указанных температурах от 10 до 15 мин до объема от 5 до 7 мл.

В случае ацетоно-гексановых экстрактов сконцентрированный экстракт переносят в делительную воронку с дистиллированной водой и проводят экстракцию гексаном по 9.6.1.

9.7 Очистка и промывка гексановых экстрактов

9.7.1 Очистку гексановых экстрактов производят следующим образом:

— сконцентрированный гексановый экстракт помещают в делительную воронку вместимостью 100 мл и добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты;

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

— после разделения слоев серную кислоту (окрашенный слой) сливают в стакан или коническую колбу для последующего определения трифлуралина;

— очистку гексанового экстракта концентрированной серной кислотой повторяют;

— после разделения слоев серную кислоту сливают к первой порции;

— отбирают от 7 до 8 мл серной кислоты 50 %-й массовой концентрации, вводят в делительную воронку с гексановым экстрактом и осторожно перемешивают от 1 до 2 мин, смесь оставляют для разделения слоев на время от 5 до 10 мин;

— после разделения слоев слой серной кислоты осторожно сливают к первым двум порциям кислоты и осторожно перемешивают содержимое стакана или конической колбы вращательными движениями (из слоя серной кислоты затем выделяют трифлуралин по 9.9);

— отбирают 5 мл раствора натрия двууглекислого 1 %-й 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 воронку пробкой и содержимое встряхивают от 1 до 2 мин;

— водный слой отбрасывают, операцию повторяют.

9.7.2 Промывку очищенного гексанового экстракта дистиллированной водой производят аналогично очистке следующим образом:

— добавляют дистиллированную воду порциями по 5 мл до нейтральной реакции промывных вод (реакцию промывных вод определяют с помощью универсальной индикаторной бумаги);

— очищенный и промытый гексановый экстракт фильтруют через натрий сернокислый массой от 5 до 7 г по 9.5.4;

— после фильтрования натрий сернокислый промывают гексаном объемом от 2 до 3 мл;

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

Примечание — Объем полученного гексанового экстракта измеряют мерным цилиндром или градуированной пробиркой вместимостью от 10 до 25 мл.

9.8 Устранение мешающего влияния при хроматографировании гексановых экстрактов

9.8.1 Если при хроматографировании полученных гексановых эстрактов выявлено мешающее влияние коэкстрактивных веществ, производят дополнительные операции по 9.8.2.

9.8.2 Для устранения мешающего влияния серы и сероорганических соединений производят обработку гексановых экстрактов водным раствором смеси ТБА сернокислого и натрия сернистокислого в среде изопропилового спирта следующим образом:

— очищенный серной кислотой гексановый экстракт, сконцентрированный до объема от 2 до 3 мл, помещают в делительную воронку вместимостью от 25 до 30 мл;

— в делительную воронку добавляют 1 мл изопропилового спирта и 1 мл водного раствора смеси ТБА сернокислого и натрия сернистокислого, очищенного гексаном по 9.3.1;

— 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 мл дистиллированной воды, встряхивают в течение 1 мин, нижний водный слой сливают в стакан;

— гексановый слой сливают в пробирку вместимостью 10 мл, фильтруя его через натрий сернокислый массой от 5 до 7 г по 9.5.4;

— водный слой возвращают в делительную воронку и вводят в нее 5 мл гексана;

— содержимое делительной воронки встряхивают в течение 1 мин;

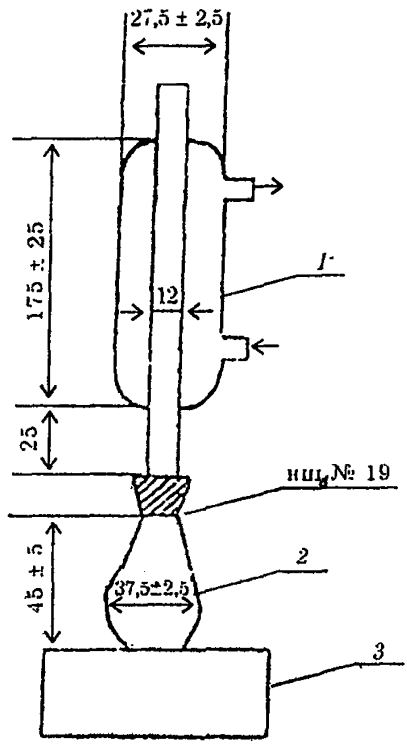
— водный слой отбрасывают;

— гексановый слой добавляют к первой порции, фильтруя через тот же сернокислый натрий, который затем промывают гексаном объемом от 3 до 5 мл;

— очищенный гексановый экстракт концентрируют до объема от 1 до 5 мл испарением при комнатной температуре и хроматографируют.

9.8.3 Для доказательства отсутствия мешающего влияния других веществ, таких, как галовакс, полихлорбифенилы (ПХБ), терфенилы, полихлорнафталины, гексахлорпараксилол, гексановые экстракты из отобранных на одном поле проб, количество которых может быть от 1 до 3, подвергают щелочному дегидрохлорированию, которое производят следующим образом:

— гексановый экстракт, сконцентрированный испарением до объема 2 мл, помещают, в соответствии с рисунком 4, в колбу 2, куда вводят магнит, запаянный в стеклянную трубочку, 2 мл этилового спирта и от 0,4 до 0,5 г калия гидроокиси;



1 — обратный холодильник; *2* — колба; *3* — магнитная мешалка

Рисунок 4 — Прибор для щелочного дегидрохлорирования

— колбу подсоединяют к обратному холодильнику и ставят на магнитную мешалку, нагретую так, чтобы перемешивание содержимого колбы с помощью магнита происходило при температуре от 50 до 55 °С в течение 30 мин;

— через указанное время колбу вместе с холодильником приподнимают над магнитной мешалкой и охлаждают при комнатной температуре от 5 до 7 мин, затем колбу отсоединяют от холодильника;

— содержимое колбы переносят в делительную воронку вместимостью от 25 до 30 мл;

— колбу ополаскивают 2 мл гексана, который также вводят в делительную воронку;

— содержимое делительной воронки осторожно встряхивают от 1 до 2 мин и оставляют на время от 2 до 3 мин для разделения слоев;

— водно-спиртовый слой сливают в стакан, гексановый слой сливают в колбу;

— водно-спиртовый слой возвращают в делительную воронку;

— вводят в делительную воронку от 2 до 3 мл гексана, встряхивают от 1 до 2 мин, водно-спиртовый слой отбрасывают;

— гексановый слой сливают к первой порции;

— объединенные гексановые экстракты помещают в делительную воронку вместимостью от 25 до 30 мл и добавляют 2 мл серной кислоты 1 %-й массовой концентрации;

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

— после разделения слоев серную кислоту сливают и отбрасывают;

— операции с добавлением к гексановому экстракту 2 мл серной кислоты 1 %-й массовой концентрации повторяют еще раз;

— в делительную воронку с гексановым экстрактом добавляют от 2 до 3 мл 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 по 9.5.4, концентрируют испарением при комнатной температуре до объема от 1 до 5 мл и хроматографируют.

Примечание — В результате обработки по 9.8.3 протекает дегидрохлорирование — отщепление HCl. После дегидрохлорирования аналитические сигналы, соответствующие *п*, *п'*-ДДТ, альфа-ГХЦГ, гамма-ГХЦГ, бета-ГХЦГ и дилору исчезнут, останутся сигналы гексахлорбензола и *п*, *п'*-ДДЭ, при этом пик *п*, *п'*-ДДЭ значительно возрастет за счет *п*, *п'*-ДДЭ, образовавшегося в результате дегидрохлорирования из исходного *п*, *п'*-ДДТ. При наличии в анализируемой пробе галовакса, ПХБ и терфенилов аналитические сигналы останутся неизменными или несколько уменьшатся за счет разрушения (дегидрохлорирования) *п*, *п'*-ДДТ, ГХЦГ и дилора. В этом случае результаты, полученные по настоящей методике, нельзя считать достоверными.

9.9 Выделение трифлуралина из слоя серной кислоты

9.9.1 Отбирают 250 мл дистиллированной воды и помещают в делительную воронку вместимостью 500 мл;

9.9.2 В эту же делительную воронку, осторожно перемешивая вращательными движениями, вводят объединенные порции серной кислоты, полученные по 9.7 при очистке гексанового экстракта.

9.9.3 Отбирают 15 мл гексана и вводят в делительную воронку.

9.9.4 Содержимое встряхивают от 2 до 3 мин, периодически открывая пробку, затем оставляют для разделения слоев на время от 5 до 10 мин.

9.9.5 После разделения слоев водно-кислотный слой сливают в стакан, а гексановый слой сливают в колбу вместимостью 250 мл, фильтруя его через натрий сернокислый по 9.5.4.

9.9.6 Водно-кислотный слой возвращают в делительную воронку и экстракцию гексаном повторяют два раза порциями по 15 мл, объединяя гексановые экстракты.

9.9.7 К объединенному гексановому экстракту добавляют от 2 до 3 мл гептана и проводят концентрирование с помощью Г-образных колб или ротационного испарителя по 9.6.2 или 9.6.3.

9.9.8 Полученный гексановый экстракт подготовлен к проведению измерений массовой доли трифлуралина методом газожидкостной хроматографии.

Примечание — Объем полученного гексанового экстракта измеряют мерным цилиндром или градуированной пробиркой вместимостью 10 мл.

9.10 Концентрирование гексановых экстрактов

9.10.1 Если при хроматографировании гексановых экстрактов высота пика менее 10 мм, проводят концентрирование путем испарения гексана из почвенных экстрактов на водяной бане при температуре воды от 40 до 50 °С до объема почвенных экстрактов от 5 до 7 мл. Испарение проводят из пробирок вместимостью от 10 до 20 мл или из колб с оттянутым донышком. Дальнейшее испарение проводят при комнатной температуре до объема от 1 до 3 мл.

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

9.11.1 Реактивы хранят в склянках с притертыми пробками, с наклеенными этикетками, в лабораторном помещении при нормальных условиях (по 8.1).

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

9.11.3 Рабочие растворы серной кислоты 50 %-й и 1 %-й массовой концентрации, аммония хлористого и натрия двууглекислого хранят не более двух недель.

9.11.4 Градуировочные растворы хранят в холодильнике при температуре от 10 до 12 °С.

9.11.5 Градуировочные растворы с массовой концентрацией от 100 до 200 мкг/мл хранят не более 1 года.

9.11.6 Градуировочные растворы с массовой концентрацией от 1 до 2 мкг/мл хранят не более 6 мес.

9.11.7 Градуировочные растворы с массовой концентрацией от 0,02 до 0,20 мкг/мл хранят не более 1 мес.

9.11.8 Почвенные экстракты хранят в холодильнике при температуре не более 10 °С.

10 Выполнение измерений

10.1 Подготовку к работе хроматографа и кондиционирование колонок проводят в соответствии с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации, прилагаемыми к хроматографу.

10.2 Параметры выполнения измерений при использовании колонок длиной 1 или 2 м с различными наполнителями приведены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры	Жидкая фаза; длина колонки, м			
	SE-30; 1	OV-17; 1	XE-60; 1	XE-60; 2*
Скорость протяжки ленты, мм/мин	10	10	10	10
Рабочие шкалы электрометра, А	$10 \cdot 10^{-12}$ $20 \cdot 10^{-12}$ $50 \cdot 10^{-12}$ $100 \cdot 10^{-12}$	$10 \cdot 10^{-12}$ $20 \cdot 10^{-12}$ $50 \cdot 10^{-12}$ $100 \cdot 10^{-12}$	$10 \cdot 10^{-12}$ $20 \cdot 10^{-12}$ $50 \cdot 10^{-12}$ $100 \cdot 10^{-12}$	Для БИД—36 : R = $= 10^{-10}$ делитель 32
Расход газа-носителя (азота), $см^3$/мин:				
через колонку	От 50 до 60	От 50 до 60	От 50 до 60	От 32 до 36
через детектор	От 40 до 80	От 40 до 80	От 40 до 80	От 70 до 100
Температура, С:				
колонки	От 200 до 210	От 200 до 210	От 190 до 210	От 210 до 215
испарителя	От 220 до 230	От 220 до 230	От 210 до 230	От 230 до 240
детектора	От 240 до 250	От 240 до 250	От 240 до 250	От 270 до 300

*Для хроматографа „Цвет-550".

10.3 Абсолютное и относительное время удерживания пестицидов при указанных в таблице 2 параметрах приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Наименование пестицида	Жидкая фаза; длина колонки, м					
	XE-60; 2		SE-30; 1		XE-60; 1	
	Абсолютное значение, мин	Относительно к ДДЭ	Абсолютное значение, мин	Относительно к ДДЭ	Абсолютное значение, мин	Относительно к ДДЭ
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

Для хроматографа „Цвет-500".

10.4 Перед новой партией проб или при замене растворителя проводят по [7]:

— бланковое (холостое) определение (проверку чистоты реактивов), включающее все операции анализа и реактивы, используемые в ходе анализа;

— установление линейного диапазона детектирования (ЛДД), т. е. линейной зависимости аналитического сигнала от количества пестицида, введенного в хроматограф, для каждого измеряемого пестицида;

— при отсутствии ЛДД проводят построение градуировочного графика зависимости аналитического сигнала от количества пестицида, введенного в хроматограф.

10.5 В хроматограф вводят 2 мкл растворителя для проверки чистоты колонки.

10.6 В хроматограф вводят аликвоту градуировочного раствора.

10.7 В хроматограф вводят аликвоту гексанового экстракта анализируемой пробы. Для получения достоверного результата измерения каждый испытуемый раствор хроматографируют три раза. При расчетах используют значение, являющееся средним арифметическим из трех измерений.

10.8 Объем аликвоты гексанового экстракта анализируемой пробы, введенный в хроматограф, должен быть не менее 4 мкл при использовании микрошприца вместимостью 10 мкл и не менее 1 мкл при использовании микрошприца вместимостью 1 мкл и быть равным объему аликвоты градуировочного раствора.

10.9 Возникающие после введения испытуемых растворов аналитические сигналы регистрируются потенциометром, автоматически обрабатываются и записываются в виде графического изображения — пика (далее хроматограмма) на ленте регистратором, входящим в комплект хроматографа.

10.10 В качестве расчетного параметра при обработке хроматограммы используется высота пика сигнала, которая должна быть не менее 10 мм.

10.11 При высоте пика менее 10 мм выполняют операции по 9.10.

10.12 Выявление и устранение мешающего влияния химических веществ, присутствующих в реактивах, в фильтровальной бумаге, на стенках стеклянной посуды, проводят по [7].

10.13 Из мешающих коэкстрактивных веществ, определяемых детектором типа электронного захвата, устраняют влияние хлорорганических и фосфорорганических пестицидов, серы и сероорганических соединений. Время удерживания этих веществ, по отношению к времени удерживания *п, п'*-ДДЭ (относительное время), с применением колонок длиной 1 м и фаз SE-30 и XE-60 приведено в таблицах 4 и 5 соответственно.

Таблица 4

Наименование коэкстрактивных веществ	Относительное время удерживания
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
Метафос	От 0,43 до 0,48
Дибутилфталат	0,45
Актеллик, альдрин, дилор, гептахлор, карбофос, дикофол (кельтан), фенхлорфос (тролен, трихлорметафос-3), сера, пентахлорнитробензол	От 0,53 до 0,67
Метил-2-этилгексилфталат	0,59
Эндосульфан (лактонтиодан, 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

Примечание — В скобках приведены наименования пестицидов и химических веществ по [8, 9].

Таблица 5

Наименование коэкстрактивных веществ	Относительное время удерживания
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

Окончание таблицы 5

Наименование коэкстрактивных веществ	Относительное время удерживания
Карбофос, дикофол (кельтан), октаметил (омайт)	От 0,8 до 0,9
п, п'-ДДЭ, бета-ГХЦГ	1,0
Метафос	1,05
о, п'-ДДТ, бета-ГХЦГ, компонент ПХБ	От 1,10 до 1,20
Диметоат (фосфамид), фенитротион (метатион, метилнитрофос), 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

Примечание — В скобках приведены наименования пестицидов и химических веществ по [8, 9].

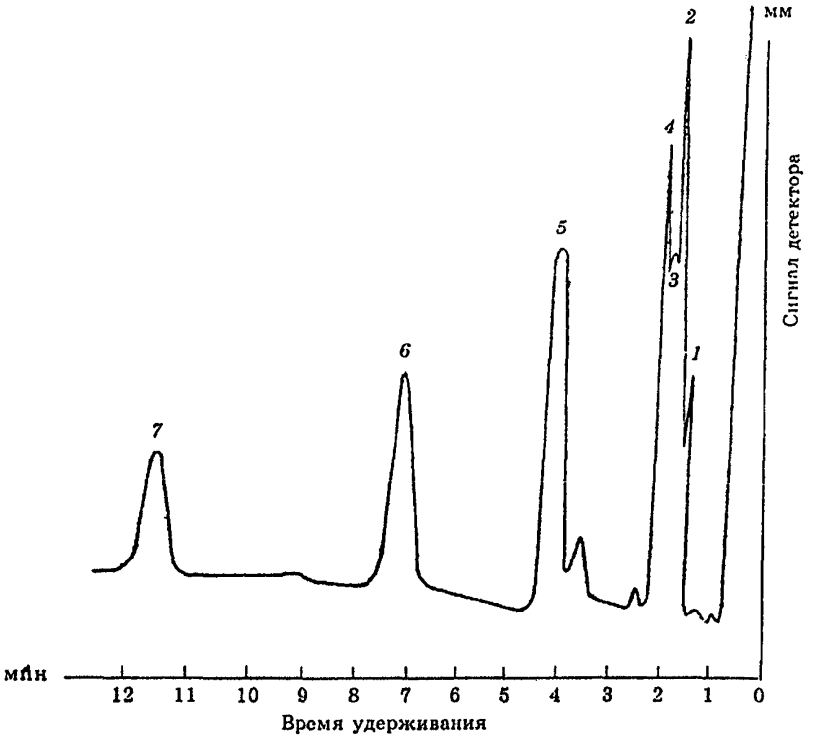
10.13.1 Выявление и устранение влияния хлорорганических пестицидов производят при использовании колонок различной полярности с учетом следующих факторов:

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

— на колонке с фазой SE-30 на определение гамма-ГХЦГ мешающее влияние оказывает бета-ГХЦГ (одинаковое время удерживания);

— на колонке с фазой ХЕ-60 мешающее влияние на определение *п, п'*-ДДЭ и гамма-ГХЦГ оказывают, соответственно, бета-ГХЦГ и дилор (близкие значения времени удерживания). Примеры хроматограмм, полученных с использованием фаз SE-30 и ХЕ-60 при разной длине колонок, приведены на рисунках 5, 6, 7.

10.13.2 Устранение мешающего влияния фосфорорганических пестицидов диметоата, диазинона, актеллика, пентахлорнитробензола, метафоса, определяемых с помощью детектора типа электронного захвата, производят очисткой экстрактов серной кислотой по 9.7.

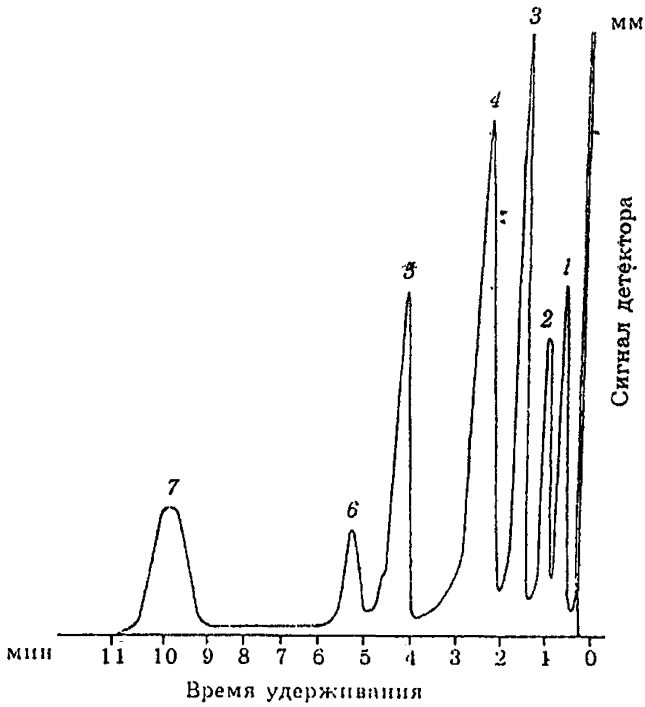


1 — трифлуралин; *2* — альфа-ГХЦГ; *3* — гексахлорбензол; *4* — гамма-ГХЦГ и бета-ГХЦГ; *5* — дилор; *6* — *п, п'*-ДДЭ; *7* — *п, п'*-ДДТ

Рисунок 5 — Хроматограмма гексанового раствора смеси пестицидов на колонке длиной 1 м с неподвижной фазой SE-30

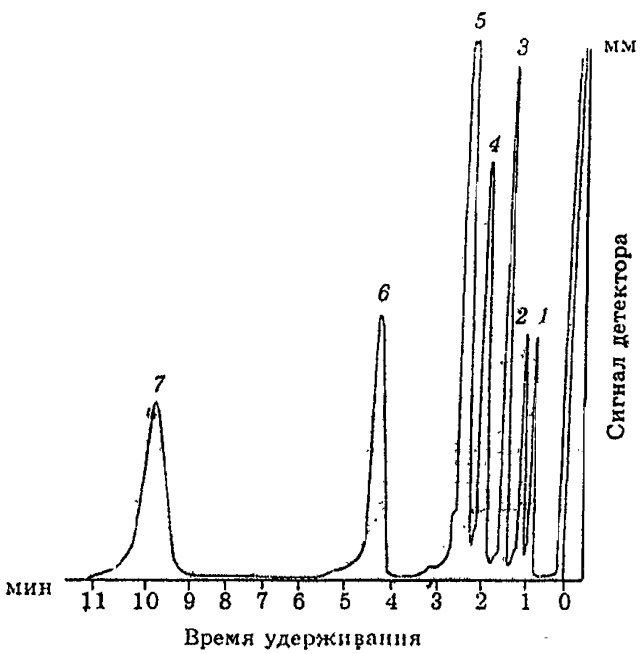
10.13.3 Устранение мешающего влияния серы и сероорганических соединений проводят по 9.8.2.

10.13.4 Устранение мешающего влияния других веществ, таких, как галовакс, полихлорбифенилы, терфенилы, полихлорнафталины, гексахлорпараксилол, проводят по 9.8.3.



1 — гексахлорбензол; *2* — трифлуралин; *3* — альфа-ГХЦГ; *4* — дилор и гамма-ГХЦГ; *5* — *п, п'*-ДДЭ; *6* — бета-ГХЦГ; *7* — *п, п'*-ДДТ

Рисунок 6 — Хроматограмма гексанового раствора смеси пестицидов на колонке длиной 1 м с неподвижной фазой ХЕ-60



1 — гексахлорбензол; *2* — трифлуралин; *3* — альфа-ГХЦГ; *4* — гамма-ГХЦГ; *5* — дилор; *6* — *п, п'*-ДДЭ и бета-ГХЦГ; *7* — *п, п'*-ДДТ

Рисунок 6 — Хроматограмма гексанового раствора смеси пестицидов на колонке длиной 2 м с неподвижной фазой ХЕ-60

11 Обработка и оформление результатов измерений

11.1 Формой получения результатов измерений является хроматограмма, которая записывается и хранится на бумажном носителе.

11.1.1 Результаты измерений после обработки хроматограммы и проведения расчетов по 11.2—11.5 записывают в рабочий журнал по форме, представленной в приложении А.

11.2 Наличие пестицидов в почвенном экстракте определяют по времени удерживания, устанавливаемому с помощью градуировочного раствора.

11.3 Расчет массовой доли каждого пестицида в пробе X (в мг/кг) при наличии ЛДД проводят по высоте пика аналитического сигнала градуировочного раствора, используя ту колонку, где сигнал не искажен мешающими факторами пробы, по формуле

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

где C — массовая концентрация пестицида в градуировочном растворе, мкг/мл;

$\bar{h}_x$ и $\bar{h}_{гр}$ — высоты пиков аналитических сигналов соответственно почвенного экстракта и градуировочного раствора, средние из трех параллельных измерений, мл;

V — объем почвенного экстракта, мл;

P — масса навески воздушно-сухой пробы, г;

R — множитель, определяемый по [7] в процессе внутреннего контроля аналитических измерений, рассчитывают по формуле

$$R = \frac{m_{вн}}{m_{обн}}, \qquad (2)$$

где $m_{вн}$ и $m_{обн}$ — массовые доли пестицидов соответственно внесенного в контрольный образец и обнаруженного в контрольном образце, мкг.

Примечание — Введение в формулу (1) концентрации C допустимо в том случае, если аликвоты экстракта анализируемой пробы и градуировочного раствора одинаковы, например, по 4 мкл.

11.4 Конечный результат A (в мг/кг) представляют в соответствии с [10] в виде

$$A = X \pm \Delta, \qquad (3)$$

где X — массовая доля пестицида в пробе почвы, рассчитанная по формуле (1), мг/кг;

Δ — характеристика погрешности измерений, соответствующая диапазону, в который попадает значение X, мг/кг. Значения характеристик погрешности измерений приведены в таблице 1.

12 Контроль точности результатов измерений

12.1 Внутренний статистический контроль точности результатов измерений массовой доли пестицидов проводят 2 раза в год по ГОСТ 17.0.0.02 и [4, 5].

12.2 Внутренний оперативный контроль (далее оперативный контроль) показателей качества результатов измерений (воспроизводимости, точности) проводят в соответствии с [11] по установленным нормативам оперативного контроля, рассчитанным по [10] на основе характеристик погрешности МВИ и ее составляющих. Значения нормативов оперативного контроля приведены в таблице 6.

Таблица 6

Наименование пестицида	Диапазон измеряемых значений массовой доли, мг/кг	Норматив оперативного контроля при $P = 0,95$, мг/кг	
		воспроизводимости D	точности (погрешности МВИ) $K_д$
n, n'-ДДТ	От 0,01 до 10,00	$0,53 \cdot X^*$	$0,38\sqrt{X^2 + X_д^{2**}}$
n, n'-ДДЭ	От 0,01 до 10,0	$0,55 \cdot X$	$0,40\sqrt{X^2 + X_д^2}$
Гамма-ГХЦГ	От 0,01 до 10,00	$0,72 \cdot X$	$0,50\sqrt{X^2 + X_д^2}$
Альфа-ГХЦГ	От 0,01 до 10,00	$0,72 \cdot X$	$0,50\sqrt{X^2 + X_д^2}$
Трифлуралин	От 0,05 до 10,00	$0,53 \cdot X$	$0,38\sqrt{X^2 + X_д^2}$

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

12.3 Периодичность оперативного контроля воспроизводимости — не менее одной контрольной пробы на каждые 8—10 проб за период, в течение которого условия проведения анализа соответствуют условиям проведения контрольных определений. Периодичность оперативного контроля точности (погрешности МВИ) — 2 раза в год.

12.4 Для проведения оперативного контроля воспроизводимости анализируемые пробы делят на партии от 8 до 15 проб. Для одной из проб отбирают две параллельные навески: основную и контрольную пробы. Контрольная проба маркируется индексом „К".

12.4.1 Выполняют анализ основной и контрольной пробы с интервалом от 3 до 5 сут.

12.4.2 Воспроизводимость $D_к$ результатов измерений проб признают удовлетворительной, если выполняется условие

$$D_к = |X_1 - X_2| \le D, \qquad (4)$$

где X_1 и X_2 — результаты измерения массовой доли пестицида в основной и контрольной пробах соответственно, мг/кг;

D — норматив оперативного контроля воспроизводимости, который определяется по таблице 6 для $X = \frac{X_1 + X_2}{2}$, мг/кг.

12.5 Оперативный контроль точности проводят с использованием метода добавок.

12.5.1 Для проведения оперативного контроля точности для одной из проб делают две навески: основную и контрольную пробы.

12.5.2 В контрольную пробу вносят добавку массой $A_д$. Добавкой является АСП, приготовленная по 9.4.

12.5.3 Массу $A_д$ пестицидов в добавке (в мкг) рассчитывают по формуле

$$A_д = C_{АСП}\ V_{АСП}, \qquad (5)$$

где $C_{АСП}$ — массовая концентрация пестицидов в АСП, мкг/мл;

$V_{АСП}$ — объем внесенной АСП, мл.

12.5.4 Массовая доля пестицидов в контрольной пробе после внесения добавки должна составлять не более 100 % от возмож-

ной массовой доли пестицидов в пробе без добавки, т. е. в основной пробе.

12.5.5 При отсутствии пестицидов в основной пробе их массовая доля в контрольной пробе после внесения добавки должна составлять удвоенную минимально определяемую массовую долю пестицидов.

12.5.6 Внесение добавки проводят по [5].

12.5.7 Определение массовой доли пестицидов в основной пробе X и в пробе с добавкой $X_д$ проводят одновременно и в одинаковых условиях.

12.5.8 Результат оперативного контроля погрешности $K_к$ признают удовлетворительными, если выполняется условие

$$K_к = |X_д - X - A_д / P| \le K_д \qquad (6)$$

где $A_д$ — масса добавки, внесенной в контрольную пробу, мкг;

P — масса навески пробы, г;

$K_д$ — норматив оперативного контроля погрешности, приведенный в таблице 6.

12.6 Если какое-либо из условий, указанных в 12.4.2 и 12.5.8, не выполняется, эксперимент повторяют с использованием другой навески пробы. При повторном невыполнении условия выясняют причины неудовлетворительного результата и устраняют их.

13 Затраты рабочего времени на определение массовой доли пестицидов в пробах

13.1 Расчет затрат рабочего времени производится по [4]. Время хроматографирования должно быть удвоено в связи с проведением хроматографического анализа на двух колонках различной полярности.

Приложение А

(рекомендуемое)

Форма рабочего журнала

Результаты определения массовой доли пестицидов в пробах

Дата_____

Оператор_____

Место отбора проб_____

Температура колонки, °С_____

Температура испарителя, °С_____

Температура детектора, °С_____

Фаза_____

Наименование пробы	Результаты определений			Результаты оперативного контроля			
	Высота пика, мм		Массовая доля X, мг/кг	воспроизводимости, мг/кг		погрешности, мг/кг	
	Значения	Среднее арифметическое значение		D_k	Норматив D	K_k	Норматив $K_д$
Растворитель			—*				
Холостая проба (бланковое определение)							
Градуировочный раствор							
Проба 1							
Проба 2							
. . . . .							
Проба 15	100, 105, 110**	105	0,28	0,07	0,19		
Проба 15 К	110, 110, 115	112	0,35	Уд.			
. . . . .							
Проба 75	120, 110, 110	113	0,35			0,11	0,26
Проба 75 К	160, 170, 165	165	0,55			Уд.	

*Не определяют.

**Цифры в таблице приведены в качестве примера и имеют условное значение.

Приложение Б

(информационное)

Библиография

1 ГН 1.1.546—96 Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень). — М.: Госкомсанэпиднадзор России, 1997.

2 Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета — Л.: Гидрометеоиздат, 1983.

3 РД 52.18.156—99 Методические указания. Охрана природы. Почвы. Методы отбора объединенных проб почвы и оценки загрязнения сельскохозяйственного угодья остаточными количествами пестицидов.

4 РД 52.18.70—86 Методические указания. Единые отраслевые нормы времени на работы по отбору проб почвы, их анализу и обработке материалов наблюдений.

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

6 МИ 2334—95 ГСИ. Смеси аттестованные. Порядок разработки, аттестации и применения.

7 Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв / Под ред. С. Г. Малахова. — М.: Гидрометеоиздат, 1983.

8 Вредные вещества в промышленности. — Л.: Химия, 1976. — Т. 1, 590 с.; Т. 2, 624 с.; 1977. — Т. 3, 606 с.; 1985. — 459 с.; 1992. — 431 с.

9 ГН 1.1.546—96: Издание официальное. 1.1. Гигиена, токсикология, санитария. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень). — М.: Госкомэпиднадзор России, 1977. — 51 с.

10 МИ 1317—86 Методические указания. Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытании образцов продукции и контроля их параметров.

11 МИ 2335—95 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

УДК 543.8 Т 58 ОКСТУ 0017

Ключевые слова: методические указания, методика выполнения измерений, метод газожидкостной хроматографии, пестициды, проба почвы, контроль погрешности измерений

Лист регистрации изменений РД 52.18.180—2001

Номер изменения	Номер страницы (листа)				Номер документа	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

Руководящий документ

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

Редактор *А. К. Орлова.*
Технический редактор *Н. Ф. Грачева.*
Корректор *Л. В. Тычкова.*

ЛР № 020228 от 10.11.96 г.

Подписано в печать 28.11.01. Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 2,75. Усл. печ. л. 1,63. Усл. кр.-отт. 2,68. Уч.-изд. л. 2,24. Тираж 160 экз. Индекс 102/01.

Гидрометеоиздат. 199397, Санкт-Петербург, ул. Беринга, д. 38.

gost.e-ecolog.ru