



КонсультантПлюс
надежная правовая поддержка

"Методические указания. Определение массовой доли фосфорорганических пестицидов паратионметила, фозалона, диметоата в пробах почвы. Методика выполнения измерений методом газожидкостной хроматографии. РД 52.18.310-2001"
(утв. Росгидрометом 24.05.2001)

Документ предоставлен **КонсультантПлюс**

www.consultant.ru

Дата сохранения: 17.02.2015

Утверждены
Федеральной службой России
по гидрометеорологии
и мониторингу
окружающей среды
24 мая 2001 года

Дата введения -
1 января 2002 года

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ
ПАРАТИОНМЕТИЛА, ФОЗАЛОНА, ДИМЕТОАТА В ПРОБАХ ПОЧВЫ.
МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МЕТОДОМ
ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

РД 52.18.310-2001

Предисловие

1. Разработан Научно-производственным объединением "Тайфун".
2. Разработчики Э.И. Бабкина, канд. хим. наук; Л.Б. Алексеева; Г.А. Мошкарлова; Г.Н. Мальцев; Ж.Н. Трублаевич, канд. биол. наук; А.Ф. Ковалев; В.А. Красковская.
3. Утвержден Федеральной службой России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды от 24.05.2001.
4. Свидетельство об аттестации выдано НПО "Тайфун" N 11-99 от 12.10.1999.
5. Зарегистрирован ЦКБ ГМП за N РД 52.18.310-2001 от 05.06.2001.
6. Взамен РД 52.18.310-92.

1. Область применения

1.1. Настоящие Методические указания устанавливают методику выполнения измерений (МВИ) массовой доли фосфорорганических пестицидов (ФОП) паратионметила, фозалона и диметоата в объединенных пробах (далее - проба) почвы методом газожидкостной хроматографии в следующих диапазонах, мг/кг:

- для паратионметила от 0,01 до 10,0;
- для фозалона от 0,05 до 25,0;
- для диметоата от 0,03 до 15,0.

1.2. Настоящие Методические указания предназначены для использования в лабораториях, осуществляющих контроль загрязнения почв остаточными количествами пестицидов.

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 значениях 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 гербицида	ПДК, мг/кг	Диапазон измеряемых значений массовой доли, мг/кг	Характеристика	
			случайной составляющей погрешности (показатель воспроизводимости) . сигма ДЕЛЬТА, мг/кг	погрешности (показатель точности) ДЕЛЬТА при Р = 0,95, мг/кг
Паратион-метил	0,1	От 0,01 до 10,0	0,18X <*>	0,35X
Фозалон	0,5	От 0,05 до 25,0	0,13X	0,25X
Диметоат	0,3	От 0,03 до 15,0	0,13X	0,25X
<*> X - измеренное значение массовой доли ФОП.				

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;
- микрошприцы типа "Газохром-101" или МШ-10М вместимостью 1; 10 мкл - ТУ 2.833.106-90;
- хроматограф газовый (далее - хроматограф), снабженный термоионным или термоаэрозольным детектором (далее - ТИД, ТАД), с колонками газохроматографическими стеклянными (далее - колонки) длиной от 1 до 2 м и внутренним диаметром не более 3 мм - ТУ 1.550.150-85;
- хроматограф, снабженный детектором электронного захвата (далее - ДЭЗ), с колонками длиной от 1 до 1,5 м и внутренним диаметром не более 3 мм - ТУ 1.550.150-85;
- цилиндры мерные исполнения 3 вместимостью 25; 50; 100 мл 2-го класса точности - ГОСТ 1770-74;
- колбы мерные исполнения 1 вместимостью 25; 50; 100; 1000 мл 2-го класса точности - ГОСТ 1770-74;
- пипетки исполнения 8 вместимостью 0,2 мл; исполнения 4 вместимостью 1; 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 1770-74;
- 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:

- колбы конические вместимостью 100; 250; 1000 мл - ГОСТ 25336-82;
- воронки делительные вместимостью 250; 500 мл - ГОСТ 25336-82;
- аппарат для перегонки органических растворителей (рисунок 1 - здесь и далее рисунки не приводятся) или колба Фаворского - ГОСТ 25336-82;
- воронки лабораторные типа В диаметром от 50 до 80 мм - ГОСТ 25336-82;
- колбы круглодонные исполнения 1 вместимостью 250 мл - ГОСТ 25336-82;
- стаканы исполнения 1 вместимостью 50; 100 мл - ГОСТ 25336-82;
- ступка N 6 исполнения 2 - ГОСТ 9147-80;
- палочка стеклянная длиной от 180 до 200 мм диаметром от 5 до 7 мм;
- стаканчики для взвешивания (бюксы) - ГОСТ 25336-82;
- плитка электрическая с закрытой спиралью мощностью 800 Вт;
- ротационный испаритель типа ИР-1; ИР-1М - ТУ 25-1173.102-84;

- шкаф сушильный с диаметром рабочей камеры 350 +/- 5 мм и длиной 300 +/- 5 мм, максимальной температурой разогрева 200 °С;
- аппарат для встряхивания проб почвы типа АБУ-1 - ТУ 64-1-2451-72;
- центрифуга типа ЦПС-3 - ТУ 5-375-4170-73.

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

4.3. При выполнении измерений применяют следующие материалы и реактивы:

- бумага фильтровальная лабораторная - ГОСТ 12026-76;
- вата обезжиренная - ГОСТ 5556-81 (промытая ацетоном и гексаном);
- ацетон, ч.д.а., - ГОСТ 2603-79;
- гексан, ч., перегнанный - ТУ 6-09-3375-78;
- хлороформ очищенный - ГОСТ 20015-88, перегнанный;
- вода дистиллированная - ГОСТ 6709-72;
- натрий серноокислый безводный (далее - натрий серноокислый), ч.д.а. - ГОСТ 4166-76;
- кислота серная (удельный вес 1,84), х.ч., - ГОСТ 4204-77;
- азот газообразный особой чистоты 1-го сорта - ГОСТ 9293-74;
- бумага индикаторная универсальная - ТУ 6-09-181-76;
- хроматон N-AW-DMCS или N-AW-HMDS, или N-Super зерна от 0,125 до 0,160 мм или от 0,160 до 0,200 мм с нанесенной жидкой фазой OV-17 в количестве 5%;
- хроматон N-AW-DMCS или N-AW-HMDS зерна от 0,125 до 0,160 мм или от 0,160 до 0,200 мм с нанесенной жидкой фазой SE-30 в количестве 5%;
- стандартный раствор фозалона с массовой концентрацией 100 мкг/мл - ГСО 7321-96;
- стандартный раствор диметоата (фосфамида) с массовой концентрацией 100 мкг/мл - ГСО 7307-96;
- стандартный раствор паратионметила (метафоса) с массовой концентрацией 100 мкг/мл - ГСО 7312-96.

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

5. Метод измерений

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

5.1.1. Извлечение паратионметила и фозалона из почвы производится путем экстракции смесью гексана и ацетона.

5.1.2. Извлечение диметоата производится путем экстракции водой с последующей реэкстракцией из воды в хлороформ.

5.1.3. Идентификацию ФОП проводят по времени удерживания, устанавливаемому с помощью градуировочного раствора.

5.1.4. Количественное определение массовой доли ФОП проводят методом газожидкостной хроматографии путем сравнения высот пиков аналитических сигналов анализируемого и градуировочного растворов.

5.2. Минимально детектируемые количества ФОП в аликвоте от 2 до 4 мкл составляют, нг:

- для паратионметила от 0,1 до 0,3;
- для фозалона от 0,3 до 0,5;
- для диметоата от 0,5 до 0,7.

6. Требования безопасности и охраны окружающей среды

6.1. При выполнении измерений массовой доли ФОП в пробах почвы соблюдают требования безопасности труда в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и [2].

6.2. При выполнении анализов необходимо соблюдать осторожность при работе с пестицидами, органическими растворителями, концентрированной серной кислотой и другими химическими веществами.

6.3. Оператор должен пройти инструктаж о мерах предосторожности при работе с электрическими приборами.

6.4. Помещение, в котором проводятся анализы, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

6.5. Сливы (отработанные растворы) органических растворителей, кислот и оснований категорически запрещается выливать в канализацию.

6.6. Сливы помещают в отдельные стеклянные бутылки или пластмассовые канистры, которые хранят в соответствии с требованиями к хранению легковоспламеняющихся жидкостей и кислот, изложенными в [2].

6.7. После заполнения емкости со сливом транспортируют на городскую свалку в специально отведенное место или их содержимое сливают в специальные емкости, находящиеся на территории организации.

7. Требования к квалификации операторов

7.1. Определение массовой доли ФОП может проводить инженер, техник или лаборант со средним специальным образованием, прошедший соответствующую подготовку, имеющий навыки работы в химической лаборатории и ознакомленный с инструкцией по эксплуатации хроматографа, с помощью которого выполняют измерения.

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 80
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 ФОП проводят 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.

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

9.1.3. Пробы, содержащие ФОП, хранят не более 7 суток. При необходимости хранения проб более 7 суток следует учитывать влияние условий хранения на содержание остаточного количества пестицидов.

9.1.4. Контроль условий хранения проб проводят в соответствии с [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 массой 10 г.

9.3. Приготовление рабочих растворов

9.3.1. Рабочий раствор натрия сернокислого 2%-ной массовой концентрации готовят следующим образом:

- на лабораторных весах взвешивают в стакане 20 г натрия сернокислого безводного и помещают его в колбу вместимостью 1000 мл;
- отбирают 980 мл дистиллированной воды и вводят ее в ту же колбу;
- содержимое колбы перемешивают вращательными движениями до полного растворения навески.

9.3.2. Рабочий раствор серной кислоты 0,04%-ной массовой концентрации готовят следующим образом:

- в коническую термостойкую колбу вместимостью 1000 мл помещают 1 л дистиллированной воды;
- отбирают 0,22 мл серной кислоты и вводят ее в дистиллированную воду;
- полученный раствор тщательно перемешивают.

9.4. Приготовление градуировочных растворов

9.4.1. Градуировочные растворы паратионметила, фозалона и диметоата с массовой концентрацией 1 мкг/мл готовят следующим образом:

- в мерные колбы вместимостью 100 мл отбирают по 1 мл стандартных растворов ФОП с массовой концентрацией 100 мкг/мл;
- объем растворов доводят до меток на колбах ацетоном;
- каждому из полученных градуировочных растворов приписывают массовую концентрацию 1 мкг/мл.

9.4.2. Оценку погрешности приготовления градуировочных растворов ФОП производят в соответствии с [6].

9.5. Определение паратионметила и фозалона в воздушно-сухой пробе

9.5.1. Экстракцию паратионметила и фозалона из воздушно-сухой пробы производят следующим образом:

- навеску воздушно-сухой пробы, подготовленную по 9.2.2, через лабораторную воронку помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл;
- к навеске добавляют 15 мл водного раствора натрия сернокислого 2%-ной массовой концентрации. Колбу закрывают притертой пробкой и оставляют закрытой в течение 30 мин.;
- через 30 мин. (после увлажнения почвы) в колбу с пробой вносят 15 мл ацетона и 30 мл гексана и полученную смесь встряхивают в течение 1 ч на аппарате для встряхивания с частотой 50 Гц;
- через 1 ч содержимое 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;
- в ту же центрифужную пробирку вносят 15 мл раствора натрия сернокислого 2%-ной массовой концентрации и 15 мл ацетона;
- содержимое центрифужной пробирки перемешивают вращательными движениями, переносят в исходную коническую колбу и добавляют 30 мл гексана;
- смесь в колбе встряхивают в течение 30 мин. на аппарате для встряхивания с частотой 50 Гц. Содержимое 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 части центрифугата. Отбирают 150 мл раствора натрия сернокислого 2%-ной массовой концентрации и вводят в делительную воронку, содержащую центрифугат;
- содержимое делительной воронки встряхивают от 3 до 5 мин., периодически осторожно открывая пробку, и выдерживают от 5 до 10 мин. до разделения слоев;
- водно-ацетоновый слой сливают в стакан, гексановый слой сушат путем фильтрования через натрий сернокислый по 9.5.2;
- водно-ацетоновый слой возвращают в исходную делительную воронку и добавляют от 10 до 15 мл гексана, содержимое воронки встряхивают от 2 до 3 мин., периодически открывая пробку, и выдерживают от 5 до 10 мин. для разделения слоев. Водно-ацетоновый слой сливают в исходный стакан, гексановый слой сушат фильтрованием через первоначальный натрий сернокислый по 9.5.2;
- экстракцию водно-ацетонового слоя гексаном повторяют, гексановые экстракты объединяют.

9.5.2. Фильтрование через натрий сернокислый производят следующим образом:

- на лабораторных весах взвешивают от 15 до 20 г натрия сернокислого и переносят навеску 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 (или хлороформом при определении массовой доли диметоата) объемом от 5 до 7 мл до появления первой капли;
- воронку помещают в коническую колбу, гексановый (или хлороформный) экстракт пропускают через натрий сернокислый.

Примечание - Недопустимо попадание натрия сернокислого в фильтрат.

9.5.3. Концентрирование гексановых экстрактов проводят следующим образом:

- гексановые экстракты переносят в круглодонную колбу ротационного испарителя вместимостью 250 мл;
- колбу подсоединяют к испарителю и ставят на водяную баню;
- при концентрировании гексановых экстрактов температура воды в водяной бане должна быть от 40 до 43 °С. Гексановые экстракты концентрируют при указанной температуре не более 10 мин. до объема от 4 до 5 мл.

9.6. Определение диметоата в воздушно-сухой пробе

9.6.1. Экстракцию диметоата из воздушно-сухой пробы проводят следующим образом:

- воздушно-сухую пробу, подготовленную по 9.2.2, через химическую воронку помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл;
- к пробе добавляют 20 мл серной кислоты 0,04%-ной массовой концентрации (рН от 4 до 5). Колбу закрывают притертой пробкой;
- смесь в колбе встряхивают от 30 до 40 мин. на аппарате для встряхивания с частотой 50 Гц и переносят содержимое колбы 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 250 мл;
- отбирают 20 мл серной кислоты 0,04%-ной массовой концентрации и вносят в исходную центрифужную пробирку. Перемешивают содержимое центрифужной пробирки стеклянной палочкой от 2 до 3 мин.;
- помещают центрифужную пробирку 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 части центрифугата;
- отбирают 30 мл хлороформа и вводят в делительную воронку, содержащую центрифугат;
- содержимое делительной воронки встряхивают от 5 до 7 мин., периодически осторожно открывая пробку, и оставляют на время от 5 до 10 мин. до разделения слоев. Затем хлороформный слой сливают в колбу вместимостью 100 мл;
- в исходную делительную воронку вносят 30 мл хлороформа и повторяют экстракцию. Объединенные хлороформные экстракты сушат по 9.5.2.

Примечание - При рН почвы больше 7 экстракцию диметоата производят из проб с естественной влажностью по 9.7.

9.6.2. Концентрирование экстрактов, полученных при извлечении диметоата из воздушно-сухой пробы, производят следующим образом:

- экстракты переносят в круглодонную колбу ротационного испарителя вместимостью 250 мл, колбу подсоединяют к ротационному испарителю и ставят на водяную баню. При концентрировании хлороформных экстрактов температура водяной бани должна быть не более 40 °С. Экстракты концентрируют при указанной температуре от 9 до 10 мин. до объема от 2 до 3 мл;
- остаток переносят с помощью пипетки в пробирку вместимостью 10 мл, колбу смывают 1 или 2 мл хлороформа, который также переносят в исходную пробирку. Хлороформ испаряют, затем к сухому остатку в пробирке добавляют 1 или 2 мл ацетона.

9.7. Определение диметоата в пробе с естественной влажностью

9.7.1. Экстракцию диметоата из пробы с естественной влажностью производят следующим образом:

- на лабораторных весах взвешивают в стакане навеску пробы с естественной влажностью массой 30 г и через химическую воронку помещают навеску пробы в коническую колбу вместимостью 250 мл;
- к навеске пробы добавляют 50 мл серной кислоты 0,04%-ной массовой концентрации (рН от 4 до

5). Колбу закрывают притертой пробкой;

- смесь в колбе встряхивают от 30 до 40 мин. на аппарате для встряхивания с частотой 50 Гц;
- содержимое 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 250 мл. Отбирают 50 мл серной кислоты 0,04%-ной массовой концентрации и вносят в исходную центрифужную пробирку. Перемешивают содержимое центрифужной пробирки стеклянной палочкой от 2 до 3 мин.;

- помещают центрифужную пробирку 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 части центрифугата;

- отбирают 40 мл хлороформа и вводят его в делительную воронку, содержащую центрифугат. Содержимое делительной воронки встряхивают от 5 до 7 мин., периодически осторожно открывая пробку, и оставляют на время от 5 до 10 мин. для разделения слоев;

- хлороформный слой сливают в колбу вместимостью 100 мл. В исходную делительную воронку вносят 40 мл хлороформа и повторяют экстракцию. Объединенные хлороформные экстракты сушат по 9.5.2.

9.7.2. Концентрирование экстрактов, полученных при извлечении диметоата из пробы с естественной влажностью, производят следующим образом:

- концентрирование экстрактов проводят по 9.6.2;

- одновременно определяют массу навески пробы в воздушно-сухом состоянии, для чего дополнительно взвешенную навеску пробы массой 30 г с естественной влажностью доводят до воздушно-сухого состояния в соответствии с [7];

- полученное значение вводят в расчетную формулу (1).

9.8. Устранение мешающих влияний при хроматографировании гексановых экстрактов

9.8.1. При высоте пика аналитического сигнала менее 10 мм проводят испарение гексана при комнатной температуре до объема от 1 до 3 мл.

9.8.2. Для устранения мешающего влияния азотсодержащих коэкстрактивных веществ и доказательства принадлежности полученных при хроматографировании пиков ФОР гексановые экстракты проб обрабатывают по [8] раствором соляной кислоты с массовой концентрацией 0,1 N для отделения азотсодержащих веществ. После обработки соляной кислотой гексановые экстракты хроматографируют с применением ТИД и ТАД, выясняя наличие или отсутствие пиков азотсодержащих веществ.

9.9. Условия хранения реактивов, рабочих и градуировочных растворов и экстрактов проб

9.9.1. Реактивы хранят в склянках с этикетками и притертыми пробками в лабораторном помещении при нормальных условиях (по 8.1).

9.9.2. Рабочие водные растворы хранят не более двух недель.

9.9.3. Экстракты проб хранят в холодильнике при температуре не более 12 °С.

9.9.4. Градуировочные растворы ФОР хранят в холодильнике не более 3 мес. при температуре не более 12 °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, задаваемые для выполнения измерений с использованием хроматографа с ТИД, следующие:

Скорость протяжки ленты, мм/ч	600
Температура, °С:	
испарителя	230
колонок	210
Расход, куб. см/мин.:	
газа-носителя (азота)	45

водорода	16,5
воздуха	400.

При указанных параметрах на колонке длиной 1,5 м с фазой OV-17 время удерживания для диметоата составит 1,7 мин., для паратионметила - 2,4 мин.

Пример хроматограммы, полученной с применением колонки с фазой OV-17, приведен на рисунке 2.

10.2.1. Параметры выполнения измерений при использовании хроматографа с ДЭЗ следующие:

Скорость протяжки ленты, мм/ч	600
Температура, °С:	
испарителя	240
колонки	230
детектора	270
Расход газа-носителя, куб. см/мин.	от 35 до 37.

При указанных параметрах на колонке длиной 1,5 м с фазой SE-30 время удерживания для фозалона составит 1,2 мин.

В случае использования фазы ХЕ-60 при температуре колонки 240 °С, испарителя 250 °С, детектора 290 °С время удерживания для фозалона составит 5,3 мин.

10.3. 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) для каждого измеряемого ФОП;

- при отсутствии ЛДД строят градуировочный график зависимости значения высоты аналитического сигнала от количества введенного в хроматограф ФОП по [7].

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

10.5. В хроматограф вводят аликвоту градуировочного раствора.

10.6. В хроматограф вводят аликвоту экстракта пробы.

10.7. 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 экстракта пробы должен быть не менее 4 мкл при использовании микрошприца вместимостью 10 мкл и не менее 1 мкл при использовании микрошприца вместимостью 1 мкл.

10.9. Объемы вводимых в хроматограф аликвот градуировочного раствора и экстракта пробы должны быть одинаковы.

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

10.11. При высоте пика менее 10 мм проводят операции по 9.8.1.

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

10.13. Из мешающих коэкстрактивных веществ, детектируемых ТИД или ТАД, устраняют влияние азотсодержащих веществ, в том числе триазиновых гербицидов. Для доказательства принадлежности полученных пиков ФОП проводят операции по 9.8.2.

Примечание - При наличии в пробе карбофоса использование ТИД и ТАД позволяет провести только его качественное определение.

10.14. Если для количественного определения некоторых ФОП, в том числе паратионметила и диметоата, используется ДЭЗ, результаты анализа не могут быть достоверными в связи со значительным мешающим влиянием хлорорганических пестицидов (ХОП). Сведения об этом приведены в таблице 2.

Таблица 2

ОТНОСИТЕЛЬНОЕ ВРЕМЯ УДЕРЖИВАНИЯ (ПО ОТНОШЕНИЮ К N, N'-ДДЭ)
ФОП И СОПУТСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, ДЕТЕКТИРУЕМЫХ С ПОМОЩЬЮ ДЭЗ

Неподвижная фаза	Наименование пестицида или сопутствующего вещества	Относительное время удерживания
SE-30	Альфа-ГХЦГ, трифлуралин (трефлан) <*>, диметоат (фосфамид), гексахлорбензол	От 0,19 до 0,23
	Гексахлорбензол, симазин, гамма-ГХЦГ, бета-ГХЦГ, диазинон (базудин), эндосульфат (эфир-тиодан)	От 0,24 до 0,28
	Сера, гексахлорпарахлорид, пентахлорнитробензол	От 0,35 до 0,40
	Паратион-метил (метафос)	От 0,43 до 0,46
	Дибутилфталат	0,45
XE-60	Актеллик, альдрин, дилор, гепта-хлор, карбофос, дикофол (кельтан), фенхлорфос (тролен, трихлорметафос-3), сера, пентахлорнитробензол	От 0,53 до 0,67
	Фенхлорфос (тролен, трихлорметафос-3)	От 0,5 до 0,6
	Карбофос, дикофол (кельтан), октаметил (омайт)	От 0,8 до 0,9
	n, n'-ДДЭ, бета-ГХЦГ	1,0
	Метафос	1,05
	n, n'-ДДТ, бета-ГХЦГ, компонент ПХБ	От 1,10 до 1,20
	Диметоат (фосфамид), фенитротрион (метатион, метилнитрофос), компоненты ПХБ и галовакса	От 1,25 до 1,35
<*> В скобках приведены наименования пестицидов и химических веществ по [9, 10].		

Примечание - Использование ДЭЗ допускается для определения массовой доли фозалона в тех случаях, когда условия хроматографирования исключают влияние не только ХОП, но и фталатов.

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 - 11.7 записывают в рабочий журнал по [форме](#), представленной в Приложении А.

11.2. Расчет массовой доли каждого ФОП проводится по результатам, полученным с использованием той колонки, где аналитический сигнал не искажен мешающими факторами пробы.

11.3. Расчет массовой доли ФОП в пробе X (в мг/кг) при наличии ЛДД проводят по формуле:

$$X = \frac{C \cdot \bar{h}_x \cdot V}{\bar{h}_p \cdot P} \quad (1)$$

где:

C - массовая концентрация ФОП в градуировочном растворе, мкг/мл;

$\bar{h}_x$ и $\bar{h}_p$ - высоты пиков аналитических сигналов соответственно экстракта пробы и градуировочного раствора, средние из трех параллельных измерений, мм;

V - объем экстракта пробы, мл;

P – масса навески воздушно-сухой пробы, г;
 R – множитель, определяемый по [7] в процессе внутреннего контроля аналитических измерений, рассчитывают по формуле:

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

где:

$m_{\text{вн}}$ – масса ФОП, внесенного в контрольный образец, мкг;

$m_{\text{обн}}$

– масса ФОП, обнаруженного в контрольном образце, мкг.

Контрольные образцы готовят по [5].

11.4. Диапазоны значений множителя R , полученные в результате внутреннего контроля аналитических измерений, приведены в таблице 3.

Таблица 3

Наименование ФОП	Диапазон значений множителя R
Паратион-метил	От 0,87 до 1,78
Диметоат	От 0,85 до 1,24
Фозалон	От 0,83 до 1,26

11.5. Конечный результат A (в мг/кг) представляют в соответствии с [11] в виде:

$$A = X \pm \text{ДЕЛЬТА}, \quad (3)$$

где:

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

ДЕЛЬТА – характеристика погрешности измерений, 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 ФОП 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) осуществляют в соответствии с [12] по установленным нормативам оперативного контроля, рассчитанным на основе характеристик погрешности МВИ и ее составляющих. Значения нормативов оперативного контроля при $P = 0,95$ приведены в таблице 4.

Таблица 4

Наименование ФОП	Диапазон измеряемых значений массовой доли, мг/кг	Норматив оперативного контроля при $P = 0,95$, мг/кг	
		воспроизводимости D	точности (погрешности МВИ) K д

Паратион-метил	От 0,01 до 10,00	$0,50X <*>$	$0,35 \times \sqrt{\frac{X^2}{X} + \frac{X^2}{d}} <***>$
Фозалон	От 0,05 до 25,00	$0,36X$	$0,25 \times \sqrt{\frac{X^2}{X} + \frac{X^2}{d}}$
Диметоат	От 0,03 до 15,00	$0,36X$	$0,25 \times \sqrt{\frac{X^2}{X} + \frac{X^2}{d}}$
<*> X - измеренное значение массовой доли ФОП. <***> X - измеренное значение массовой доли ФОП 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 измерений. 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 проб с интервалом от 3 до 5 сут.

12.4.2. Воспроизводимость D_K результатов измерений проб признают удовлетворительной, если выполняется условие:

$$D_K = |X_1 - X_2| \leq D, \quad (4)$$

где:

X_1 и X_2 - результаты измерения массовой доли ФОП в основной и контрольной пробах соответственно, мг/кг;

D - норматив оперативного контроля воспроизводимости, который определяется по таблице 4 для $X = \frac{X_1 + X_2}{2}$, мг/кг.

12.5. Оперативный контроль точности проводят с использованием метода добавок.

12.5.1. Для этого для одной из проб делают две навески: основную и контрольную пробы.

12.5.2. В контрольную пробу вносят добавку массой A_d . Добавкой являются градуировочные растворы, приготовленные по 9.4.1, 9.4.2.

12.5.3: Массу ФОП в добавке A_d (в мкг) рассчитывают по формуле:

$$A_d = C \cdot V, \quad (5)$$

мг гр гр

где:

C - массовая концентрация ФОП в градуировочном растворе, мкг/мл;

$гр$

V - объем внесенного градуировочного раствора, мл.

гр

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

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

12.5.6. Внесение добавки проводят по [5].

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

д

12.5.8. Результат оперативного контроля погрешности K признают удовлетворительным, если выполняется условие:

$$K_{\text{к}} = |X_{\text{д}} - X_{\text{д}} - A_{\text{д}}| / P_{\text{д}} \leq K_{\text{д}}, \quad (6)$$

где:

A - масса добавки, внесенной в контрольную пробу, мкг;

д

P - масса навески пробы, г;

K - норматив оперативного контроля точности МВИ, приведенный в

д

таблице 4.

12.6. Если какое-либо из условий, указанных в 12.4.2, 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 ФОП в пробах

13.1. Затраты рабочего времени на определение массовой доли паратионметила и фозалона в шести пробах приведены в таблице 5.

Таблица 5

Наименование операции	Затраты времени, ч
1. Приготовление рабочих растворов, подготовка к экстракции, встряхивание	3,0
2. Центрифугирование	1,5
3. Экстракция раствором сернокислого натрия	1,0
4. Экстракция гексаном	1,5
5. Концентрирование экстрактов	От 4,0 до 4,5
6. Подготовка к выполнению измерений	3,0
7. Хроматографирование	От 3,0 до 4,0
8. Вычисление результатов измерений	От 2,0 до 3,0
9. Мытье посуды	От 2,0 до 3,0
Всего	От 21,0 до 24,0

13.2. Затраты рабочего времени на определение массовой доли диметоата в шести пробах приведены в таблице 6.

Таблица 6

Наименование операции	Затраты времени, ч
1. Приготовление рабочих растворов, подготовка к экстракции, встряхивание	2,0
2. Центрифугирование	1,5
3. Экстракция хлороформом	2,0
4. Концентрирование экстрактов	От 4,0 до 4,5
5. Подготовка к выполнению измерений	3,0
6. Хроматографирование	От 3,0 до 4,0
7. Вычисление результатов измерений	От 2,0 до 2,5
8. Мытье посуды	От 2,0 до 3,0
Всего	От 19,5 до 22,0

Приложение А
(рекомендуемое)

ФОРМА РАБОЧЕГО ЖУРНАЛА

Результаты определения массовой доли ФОП 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 _к	Норматив D	K _к	Норматив K _д
Растворитель			- <*>				
Холостая проба (бланковое определение)							
Градуировочный раствор							
Проба 1							
Проба 2							

...							
Проба 15	100, 105, 110 <*>	105	0,28	0,07	0,17		
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.: Гидрометеиздат, 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.: Гидрометеиздат, 1983.
8. РД 52.18.188-89. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли триазиновых гербицидов симазина и прометрина в пробах почвы методом газожидкостной хроматографии.
9. 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.
10. [ГН 1.1.546-96*](#). Издание официальное. 1.1. Гигиена, токсикология, санитария. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень). М.: Госкомэпиднадзор России, 1997. 51 с.
11. 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.
12. [МИ 2335-95](#) ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

