2.10. Контроль органических компонентов

ГОСТ Р 51209—98

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией

Издание официальное

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды»

ВНЕСЕН Управлением агролегпрома и химической продукции Госстандарта России

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 27 октября 1998 г. № 382

3 Настоящий стандарт гармонизирован со стандартом ИСО 6468—96 «Качество воды. Определение органических хлорсодержащих инсектицидов, полихлорированных бифенилов и хлорбензолов. Газохроматографический метод после экстракции в системе «жидкость — жидкость»

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией

Drinking water.
Method for determination of chlorine-organic pesticides by gas-liquid chromatography

Дата введения 1999—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения массовой концентрации хлорорганических пестицидов (альфа-, бета- и гамма-изомеров гексахлорциклогексана (ГХЦГ), гептахлора, 4,4′-дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ), 4,4′-дихлордифенилдихлорэтилена (ДДЭ), 4,4′-дихлордифенилдихлорэтана (ДДД), альдрина, гексахлорбензола) газожидкостной хроматографией с использованием газового хроматографа с детектором электронного захвата в питьевой воде и воде централизованных систем питьевого водоснабжения в диапазоне массовой концентрации от 0,1 до 6,0 мкг/дм^3 (для гептахлора от 0,02 до 1,2 мкг/дм^3).

Метод основан на экстракции хлорорганических пестицидов из пробы воды *н*-гексаном, очистке экстракта, хроматографическом разделении на капиллярной колонке или набивной колонке, с фиксированием последовательно выходящих компонентов детектором электронного захвата с идентификацией компонентов по времени удержания и расчетом массовой концентрации пестицидов.

Метод может быть использован для целей сертификации.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4166—76 Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 23932—90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия

Издание официальное

ГОСТ 24104—88* Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 51593—2000 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ Р 51652—2000 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

3 Сокращения

ДЭЗ — детектор электронного захвата

ГСО — государственный стандартный образец состава вещества или раствора

ГХЦГ — гексахлорциклогексан

ДДТ — 4,4′-дихлордифенилтрихлорэтан

ДДЭ — 4,4′-дихлордифенилдихлорэтилен

ДДД — 4,4′-дихлордифенилдихлорэтан

ПДК — предельно допустимая концентрация

4 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы

Газовый хроматограф с детектором электронного захвата (ДЭЗ), устройством для работы с кварцевыми капиллярными колонками длиной 25—50 м и внутренним диаметром от 0,25 до 0,50 мм, в качестве неподвижной фазы используют силиконовые эластомеры типа SE (например, SE-30, SE-52, SE-54) толщиной пленки не менее 0,5 мкм.

Допускается применение стеклянных набивных хроматографических колонок с минимальным числом теоретических тарелок — 1450.

Подготовка колонки приведена в приложении А.

Микрошприцы МШ-10, МШ-1 вместимостью 10 и 1 мм^3 или аналогичные.

Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104.

Колбы мерные с притертыми пробками вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 1770.

Цилиндры мерные вместимостью 100, 500, 1000 см^3 по ГОСТ 1770.

Линейка измерительная металлическая, диапазон 0—250 мм.

Ротационный испаритель любого типа.

Воронки делительные вместимостью 100, 1000 см^3.

Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 25336.

Пробирки градуированные вместимостью 5, 10 см^3 по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3 по ГОСТ 29227.

Бутыли из стекла вместимостью 1000—2000 см^3 для отбора и хранения проб по ГОСТ 23932.

н-Гексан, ч. д. а.

Натрия сульфат безводный, ч., по ГОСТ 4166.

Кислота серная по ГОСТ 4204, х. ч.

Бумага индикаторная для контроля pH.

---

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001.

Спирт этиловый ректифицированный по ГОСТ Р 51652.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
Азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293.
Альфа-ГХЦГ, не менее 90 % основного вещества или ГСО.
Бета-ГХЦГ, не менее 90 % основного вещества или ГСО.
Гамма-ГХЦГ, не менее 90 % основного вещества или ГСО.
Альдрин, не менее 90 % основного вещества или ГСО.
ДДТ, не менее 90 % основного вещества или ГСО.
ДДД, не менее 90 % основного вещества или ГСО.
ДДЭ, не менее 90 % основного вещества или ГСО.
Гексахлорбензол, не менее 90 % основного вещества или ГСО.
Гептахлор, не менее 90 % основного вещества или ГСО.

5 Отбор проб

Пробы питьевой воды отбирают по ГОСТ Р 51593.

Объем пробы воды для определения массовой концентрации пестицидов должен быть не менее 1 $дм^3$.

Срок хранения пробы от момента отбора пробы до проведения измерений не должен превышать 1 сут, при хранении в холодильнике при 4 °С — 2 сут.

Пробы консервируют добавлением 5 $см^3$ *н*-гексана на 1 $дм^3$ воды. Срок хранения консервированной пробы — до 5 сут.

6 Порядок подготовки к проведению анализа

6.1. Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

6.2 Градуировка хроматографа

Градуировку хроматографа при работе с капиллярными колонками проводят при следующих режимах хроматографирования.

Температура детектора — 270—290 °С, испарителя — 230 °С.

Двухступенчатое программирование температуры:

начальная температура колонки — 150 °С, время анализа при этой температуре — 2 мин;

скорость повышения температуры — 5 °С/мин;

конечная температура колонки — 250 °С;

время поддержания конечной температуры — 6 мин.

Скорость прохождения газа-носителя (азота) через колонку — 1—2 $см^3$/мин.

Скорость потока газа-носителя на сбросе — 38—39 $см^3$/мин.

Скорость газа-поддува в ДЭЗ — 40 $см^3$/мин.

Объем вводимой в хроматограф пробы — 1 $мм^3$.

Градуировку хроматографа с набивными стеклянными колонками проводят при следующих условиях хроматографирования:

температура термостата колонок, детектора и испарителя 190, 240 и 230 °С соответственно;

скорость газа-носителя через колонку 40 $см^3$/мин.

6.2.1 Приготовление градуировочных растворов

6.2.1.1 Исходные растворы каждого пестицида готовят объемно-массовым

методом, используя чистые химические вещества или ГСО в следующей последовательности: отбирают на предварительно взвешенные часовые стекла навеску 10 мг пестицида, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в 10—15 см^3 *н*-гексана, доводят до метки *н*-гексаном так, чтобы нижний край мениска касался верхнего края метки колбы. Концентрация полученного раствора — 100 мкг/см^3. Затем отбирают пипеткой по 1 см^3 раствора данной концентрации из всех мерных колб, кроме колбы с гептахлором (из нее отбирают 0,2 см^3 раствора), переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки *н*-гексаном. Концентрация каждого из пестицидов в исходном растворе — 1 мкг/см^3 (гептахлора — 0,2 мкг/см^3). Растворы пригодны для использования в течение двух месяцев при хранении при 4 °С.

6.2.1.2 Градуировочные растворы готовят разбавлением исходного раствора по 6.2.1.1: в пробирку с притертой пробкой вместимостью 10 см^3 вносят определенные объемы исходного раствора и растворителя (*н*-гексана), приведенные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование компонента в градуировочных растворах	Концентрация компонента в градуировочном растворе при			
	объеме исходного раствора, см^3			
	1	1	1	0,5
	объеме растворителя *н*-гексана, см^3			
	—	1	9	9,5
	Номер градуировочного раствора			
	1 (исходный)	2	3	4
Альфа-ГХЦГ	1	0,5	0,1	0,05
Бета-ГХЦГ	1	0,5	0,1	0,05
Гамма-ГХЦГ	1	0,5	0,1	0,05
Альдрин	1	0,5	0,1	0,05
ДДТ	1	0,5	0,1	0,05
ДДЭ	1	0,5	0,1	0,05
ДДД	1	0,5	0,1	0,05
Гексахлорбензол	1	0,5	0,1	0,05
Гептахлор	0,2	0,1	0,02	0,01

Градуировочные растворы хранят в сосуде с притертой пробкой при температуре не выше 4 °С не более одного месяца со дня приготовления.

6.2.2 Допускается проводить градуировку не менее чем по четырем растворам других концентраций, входящим в диапазоны массовых концентраций конкретного пестицида, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2

Наименование компонента в градуировочных растворах	Концентрация градуировочных растворов, мкг/см^3
Альфа-ГХЦГ	От 0,05 до 1,5 включ.
Гамма-ГХЦГ	» 0,06 » 1,2 »
Бета-ГХЦГ	» 0,05 » 1,0 »
Альдрин	» 0,03 » 1,0 »
ДДТ	» 0,06 » 1,0 »
ДДЭ	» 0,06 » 1,2 »
ДДД	» 0,05 » 1,5 »
Гексахлорбензол	» 0,05 » 1,0 »
Гептахлор	» 0,01 » 1,0 »

6.2.3 Для определения абсолютного времени удержания, необходимого для идентификации пестицидов, проводят не менее пяти анализов градуировочных растворов. Рассчитывают среднее время удержания для каждого компонента и среднеквадратичное отклонение, относительное значение которого должно быть не более 0,5 %. Превышение этого показателя указывает на нарушение процедуры хроматографического анализа.

Относительное время удержания для каждого компонента определяют, вычисляя отношение абсолютного времени удержания его к абсолютному времени удержания альдрина.

В устройство для ввода пробы в хроматограф вводят микрошприцем по 1 мм^3 градуировочных растворов пестицидов в порядке возрастания концентраций компонентов. Каждый из градуировочных растворов хроматографируют не менее трех раз. Измеряют время удержания анализируемых веществ, соответствующее на хроматограмме расстоянию от момента ввода пробы до перпендикуляра, опущенного из вершины пика каждого пестицида до пересечения с базовой линией, и рассчитывают среднее значение площади (или высоты) хроматографических пиков.

6.2.4 При построении градуировочного графика откладывают по оси ординат средние значения площадей (или высот) пиков, а по оси абсцисс — массу компонента (в мкг) в аликвотной части, введенной в колонку, которую находят, умножая значение концентрации конкретного пестицида в соответствующем градуировочном растворе на объем раствора, вводимого в хроматограф (1 мм^3). Полученная зависимость должна быть линейной с максимальным отклонением, не превышающим 7 %. Рабочие градуировочные характеристики проверяют каждый рабочий день путем анализа одного-двух аттестованных растворов. Если получаемые результаты отличаются от градуировки более чем на 25 %, градуировку проводят заново, используя свежеприготовленные аттестованные растворы.

6.3 Подготовка пробы к анализу

6.3.1 Лабораторную посуду обрабатывают хромовой смесью, ополаскивают последовательно водопроводной и дистиллированной водой и высушивают при температуре 120—150 °С.

6.3.2 Пробу воды объемом 1000 см^3 помещают в делительную воронку, добавляют 30 см^3 *н*-гексана и энергично встряхивают в течение 3 мин. При образовании эмульсии при экстракции к смеси добавляют небольшое количество этилового спирта. После расслоения фаз гексановый слой сливают в коническую колбу, а с водной фракцией повторяют экстракцию с новой порцией 20 см^3 *н*-гексана еще дважды. Экстракты объединяют.

6.3.3 Экстракт, полученный в соответствии с 6.3.2, переносят в делительную воронку вместимостью 100 см^3 и приливают 10 см^3 серной кислоты, насыщенной безводным сернокислым натрием, и осторожно встряхивают. Отделяют нижний слой и повторяют обработку до тех пор, пока кислота не станет бесцветной. Очищенный гексановый экстракт промывают в делительной воронке несколькими порциями (около 10 см^3) дистиллированной воды до нейтральной реакции промывных вод. Экстракт сливают через воронку с безводным сульфатом натрия, ополаскивают делительную воронку небольшим количеством *н*-гексана, присоединяя его к объединенному экстракту, и удаляют растворитель на ротационном испарителе до объема 0,1—0,2 см^3, а затем сушат на воздухе. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 *н*-гексана и используют для ввода в хроматограф.

6.3.4 Для проведения анализа проб воды с содержанием пестицидов более двух ПДК экстракт не упаривают, а, измерив его объем для последующего расчета концентрации, используют для ввода в хроматограф.

6.3.5 Аналогичным образом готовят холостую пробу, используя 1000 см^3 дистиллированной воды.

7 Порядок проведения анализа

7.1 Анализ проводят при условиях хроматографирования по 6.2.

7.2 Перед анализом испытуемой пробы проводят хроматографирование холостой пробы (1—2 мм^3 экстракта по 6.3.5). Высота пиков или рассчитанное содержание мешающих компонентов, элюируемых одновременно с анализируемыми, не должны превышать 5 % нижнего значения диапазона измерений этих компонентов.

7.3 Для контроля градуировочного графика в устройство для ввода пробы в хроматограф вводят микрошприцем 1 мм^3 градуировочного раствора пестицидов. Если полученные результаты совпадают с градуировкой, то после ввода 1—2 мм^3 *н*-гексана (для промывания колонки) вводят 1 мм^3 очищенного экстракта.

7.4 Анализ каждого экстракта проводят не менее двух раз. Идентификацию пестицидов проводят по совпадению времени удержания, которое не должно отличаться от установленного при градуировке более чем на 1 %.

7.5 Для количественного анализа определяют площадь пиков, используя интегратор или измеряя их высоту линейкой. Высоту пиков измеряют на хроматограмме с точностью до 0,5 мм. При ручной обработке хроматограмм масштаб при регистрации выбирают таким, чтобы высота пиков была не менее $^1/_3$ ширины диаграммной ленты.

Примечание — Если концентрация компонента в экстракте пробы превышает 0,8 верхнего значения градуировочной характеристики, экстракт разбавляют *н*-гексаном в 2—3 раза и повторяют измерения.

8 Правила обработки результатов анализа

8.1 Идентификацию пиков на хроматограммах проводят по времени удержания компонентов. Отклонение абсолютного времени удержания от установленного при градуировке не должно превышать 1,5 %, а для относительного времени удержания — 1 %.

8.2 Рассчитывают средние значения высоты или площади пиков и времени удержания.

8.3 По градуировочному графику определяют массу пестицидов A, мкг, в аликвотной части экстракта, введенной в хроматограф.

8.4 Массовую концентрацию каждого из пестицидов в пробе воды X, мкг/дм^3, определяют по формуле

$$X = \frac{A V_2}{V_1 V_3 R}, \quad (1)$$

где A — масса соответствующего компонента в аликвотной части экстракта, введенной в хроматограф, мкг;

V_1 — объем аликвотной части экстракта, введенный в хроматограф, дм^3;

V_2 — общий объем экстракта пробы, дм^3;

V_3 — объем пробы воды, используемый для экстракции, дм^3;

R — коэффициент извлечения, указанный в таблице 3.

Таблица 3

Наименование пестицида	Коэффициент извлечения R
Альфа-ГХЦГ	0,97
Гамма-ГХЦГ	0,94
Бета-ГХЦГ	0,94
Альдрин	0,94
ДДТ	0,97
ДДЭ	0,98
ДДД	0,96
Гексахлорбензол	0,97
Гептахлор	0,96

8.5 Идентификация и расчет концентраций пестицидов в пробах могут быть проведены с помощью программ обработки хроматографических данных с применением компьютеров, подключенных к хроматографу.

9 Допустимая погрешность анализа

9.1 Границы допускаемой относительной погрешности результатов измерений ± 30 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

9.2 За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных определений, если расхождение между ними не превы-

шает значения норматива сходимости d, приведенного в таблице 4, при доверительной вероятности $P = 0,95$. Числовое значение результата определения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение допускаемого расхождения результатов параллельных определений.

9.3 Нормативы контроля точности при $P = 0,95$ и числе измерений, равном 2, приведены в таблице 4.

Таблица 4

Наименование пестицида	Диапазон массовой концентрации, мкг/дм^3	Нормативы контроля точности, %		
		Сходимость d	Воспроизводимость D	Погрешность K
Альфа-ГХЦГ, Гамма-ГХЦГ, Бета-ГХЦГ, Альдрин, ДДТ, ДДД, ДДЭ, Гексахлорбензол	0,1—6,0	28	42	42
Гептахлор	0,02—1,2			

9.4 Контроль точности измерений проводят в соответствии с правилами, изложенными в приложении Б.

10 Правила оформления результатов анализа

Полученные данные анализа регистрируют в протоколах, в которых указывают:

порядковый номер пробы;

дату отбора пробы и анализа;

результат измерения каждого пестицида;

фамилию исполнителя.

При этом результат измерения представляют в виде:

$$(X \pm \Delta) \text{ мкг/дм}^3 \text{ при доверительной вероятности } P = 0,95, \qquad (2)$$

где X — массовая концентрация пестицида в пробе воды, мкг/дм^3;

P — доверительная вероятность;

Δ — граница абсолютной погрешности, вычисляемая по формуле

$$\Delta = \frac{\delta X}{100}, \qquad (3)$$

где δ — относительная погрешность, равная 30 %.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную колонку длиной 1—2 м и внутренним диаметром 3 мм предварительно последовательно промывают хромовой смесью, дистиллированной водой, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. После этого ее сушат, вкладывают в конец, присоединяемый к детектору, прокладку из стекловаты, заполняют сорбентом — хроматоном NAW DMCS (зернением 0,16—0,20 мм) с 5 %-ным силиконовым эластомером типа SE (SE-30, SE-52 или подобным). Масса сорбента — 7,5—15 г в зависимости от длины используемой колонки. Затем ее устанавливают в термостат колонок хроматографа. Готовую колонку прогревают в термостате хроматографа в потоке газа-носителя для удаления летучих соединений, присоединяя один конец к блоку ввода пробы. Во избежание загрязнения детектора другой конец колонки к детектору не присоединяют. Температуру термостата устанавливают на 25—30 °С выше температуры хроматографирования и продувают колонку газом-носителем в течение 24—48 ч при скорости газа 50—60 $см^3$/мин.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(рекомендуемое)

Правила проведения контроля точности

Б.1 Контроль воспроизводимости

Б.1.1 Контроль воспроизводимости осуществляют путем сравнения результатов контрольных анализов, проведенных на одной и той же пробе, выполненных по одному и тому же методу настоящего стандарта разными исполнителями, на разном оборудовании, с использованием реактивов разных партий, в разное время.

Б.1.2 Для контрольных анализов объем пробы должен соответствовать удвоенному объему, предусмотренному методом настоящего стандарта. Пробу делят на две равные части и проводят испытания в соответствии с Б.1.1.

Б.1.3 Результат контроля считают удовлетворительным при условии

$$|X_1 - X_2| \le \frac{D}{100} \cdot \frac{(X_1 + X_2)}{2}, \qquad (Б.1)$$

где X_1, X_2 — результаты анализа пробы, полученные по Б.1.1, соответственно, разными исполнителями, мкг/$дм^3$;

D — норматив воспроизводимости (допускаемое расхождение между двумя результатами анализа одной и той же пробы) по таблице 4 настоящего стандарта, %.

Если условие не выполняется, эксперимент повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Б.2 Контроль погрешности

Б.2.1 Контроль погрешности выполняют методом добавок.

Б.2.2 Для контрольных анализов объем пробы должен соответствовать удвоенному объему, предусмотренному методом настоящего стандарта.

Отобранный объем реальной пробы воды делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с методом настоящего стандарта, и получают результат анализа пробы X, мкг/дм^3. Во вторую часть (непосредственно в делительную воронку перед экстракцией) вносят добавку пестицида (или смеси пестицидов), используя градуировочные растворы или ГСО пестицидов, c, мкг/дм^3, и анализируют в соответствии с методом настоящего стандарта, получая результат анализа пробы с добавкой Y, мкг/дм^3. Добавка должна составлять 30 %—100 % обнаруженного содержания X. При необнаружении анализируемого компонента в исходной пробе воды добавка должна в 2—5 раз превышать концентрацию, соответствующую нижней границе диапазона измерения.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$| Y - X - c | \le \frac{K}{100} \cdot X, \qquad (Б.2)$$

где K — норматив контроля погрешности, приведенный в таблице 4 настоящего стандарта, %.

Если условие не выполняется, эксперимент повторяют. При повторном получении отрицательного результата выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

ОКС 13.060.20 Н09 ОКП 01 3100

Ключевые слова: питьевая вода, хлорорганические пестициды, метод анализа, определение массовой концентрации, газожидкостная хроматография

gost.e-ecolog.ru