Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРПИРИФОСА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ростов-на-Дону
1995

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.Я. Винников, канд. хим. наук (руководитель разработки); Г.И. Ганин, канд. хим. наук; Е.В. Федорова, ведущий инженер

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Начальником ГУЭМЗ Росгидромета Цатуровым Ю.С. 17.04.95 г.

4 ОДОБРЕН Секцией по методам химического и радиологического мониторинга природной среды ЦКПМ Росгидромета 11.04.95 г., протокол № 2.

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано Гидрохимическим институтом в 1995 г. № 140

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН в 1995 г. № 485

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ГУ ГХИ, 1995

Введение

Инсектицид хлорпирифос (дурсбан, хлорпирафос) широко применяется в агрохимической практике для борьбы с насекомыми-вредителями, что обуславливает поступление этого инсектицида в водные объекты с ливневым стоком с сельхозугодий и через атмосферу.

Из-за значительных объемов применения хлорпирифос включен в приоритетный перечень пестицидов, подлежащих контролю в поверхностных водах.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) хлорпирифоса для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения - - 2 мкг/дм^3. В водных объектах рыбохозяйственного назначения присутствие хлорпирифоса не допускается.

Настоящий РД при использовании по варианту 1 (двухкратное экстрагирование проб воды н-гексаном объёмами по 10 см^3) может применяться совместно с РД 52.24.411-95 " Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации паратион-метила, карбофоса, диметоата, фозалона в поверхностных водах суши газохроматографическим методом" и с РД 52.24.459-95 "Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации эптама, молината, триаллата, тиобенкарба в поверхностных водах суши газохроматографическим методом" для определения в одной пробе воды хлорпирифоса и других фосфорорганических пестицидов, а также гербицидов-тиокарбаматов.

При использовании по варианту 2 (однократное экстрагирование проб воды н-гексаном объёмом 2,5 см^3) настоящий РД может применяться совместно с вариантом 2 РД 52.24.412-95 "Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации гексахлорбензола, альфа-, бета- и гамма-ГХЦГ, дикофола, дигидрогептахлора, 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, трифлуралина в водах газохроматографическим методом" в целях определения в одной пробе воды хлорпирифоса, а после обработки микроэкстракта серной кислотой по РД 52.24.412-95 также хлорорганических пестицидов и трифлуралина (трефлана).

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРПИРИФОСА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения 01.07.95 г.

1 Назначение и область применения методики

Настоящий руководящий документ устанавливает газохроматографическую методику выполнения измерений массовой концентрации хлорпирифоса в пробах поверхностных вод суши в диапазоне 0,100-3,00 мкг/дм^3.

При анализе проб воды с массовой концентрацией хлорпирифоса, превышающей верхний предел указанного выше диапазона, необходимо разбавление экстракта, подлежащего хроматографированию.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

Нормы погрешности для выполнения измерений хлорпирифоса в ГОСТ 27384 не установлены.

Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешности и её составляющих приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Значения характеристик погрешности и её составляющих (P=0,95)

Диапазон измеряемых концентраций хлорпирифоса, С, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
	случайной, $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
1 0,100 - 3,00	**0,04 ·C**	**0,03 ·C**	**0,08 ·C**
2 0,100 - 3,00	0,06 ·C-0,003	0,05 ·C-0,002	0,12 ·C-0,006

При выполнении измерений массовой концентрации хлорпирифоса свыше 3,00 мкг/дм^3 погрешность измерения не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 1 зависимостям.

3 Метод измерения

Определение основано на извлечении хлорпирифоса из пробы воды экстра-гированием н-гексаном и количественном его определении методом газожидкостной хроматографии с азотселективным (термоионным или термоаэрозольным) детектором.

По варианту 1 методики извлечение пестицида из пробы воды осуществляют с помощью двукратной экстракции н-гексаном (2 х 10 см^3);

по варианту 2 - с помощью микроэкстракции, т.е. однократной экстракции н-гексаном объёмом 2,5 см^3 . Вариант 2 более экспрессен и менее трудоёмок, но требует более высокой квалификации аналитика.

Идентификацию хлорпирифоса осуществляют по времени его удерживания. Количественный расчёт содержания хлорпирифоса проводят по высотам его хроматографического пика на хроматограммах стандартного раствора и экстракта пробы воды.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Хроматограф газовый типа Цвет-550 или другого типа, снабжённый термоионным или термоаэрозольным детектором - 1

4.1.2 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104 или другого типа, равноценные по точности - 1

4.1.3 Весы технические лабораторные 4 класса точности с пределом взвешивания 200 г - 1

4.1.4 Микрошприц МШ-10М, ТУ 2-833-106 - 1

4.1.5 Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа - 1

4.1.6 Шкаф сушильный с регулируемым нагревом любого типа - 1

4.1.7 Микрокомпрессор аквариумный любого типа - 1

4.1.8 Насос вакуумный ВН-494 или аналогичного типа - 1

4.1.9 Центрифуга настольная ОПн-3 с ротором-крестовиной или аналогичного типа со скоростью вращения до 3000 об/мин - 1

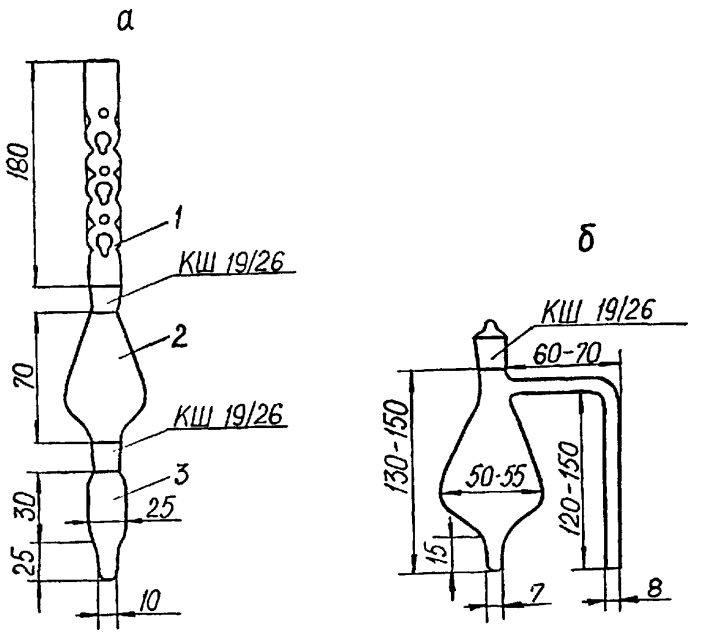
4.1.10 Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемым нагревом любого типа - 1

4.1.11 Баня водяная любого типа - 1

4.1.12 Испаритель ротационный ИР-1М, ТУ 25-11-917 - 1

или аппарат для концентрирования экстрактов (аппарат Кудерна-Даниша, см. рисунок 1а), - 6

или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 $см^3$, (см. рисунок 1б) - 6



а – аппарат Кудерна-Даниша (1 – дефлегматор, 2 – средняя часть аппарата, 3 – пробирка для сбора концентрата); б – колба с Г-образным отводом

Рисунок 1 – Устройства для концентрирования экстрактов

4.1.13 Генератор водорода типа СГС-2, ТУ 6-091-1.550.004 - 1
или см. 4.2.10

4.1.14 Колонка хроматографическая стеклянная внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м - 1

4.1.15 Колбы мерные, ГОСТ 1770, вместимостью: 25 $см^3$ - 2
50 $см^3$ - 1

4.1.16 Пипетки градуированные не ниже 2 класса, ГОСТ 29227, вместимостью: 1 $см^3$ - 3
2 $см^3$ - 3
5 $см^3$ - 3

4.1.17 Пробирки градуированные с притертыми пробками исполнения 2 с ценой деления 0,1 $см^3$, ГОСТ 1770, вместимостью 10 $см^3$ - 5

4.1.18 Цилиндры мерные, ГОСТ 1770, вместимостью: 10 $см^3$ - 1
25 $см^3$ - 1
500 $см^3$ - 1

4.1.19 Колбы конические с притертыми пробками, ГОСТ 25336, вместимостью 100 $см^3$ - 6

4.1.20 Воронки делительные, ГОСТ 25336, вместимостью 500 - 1000 $см^3$ - 6

4.1.21 Воронки лабораторные диаметром 4 см, ГОСТ 25336 - 6

4.1.22 Стаканы химические, ГОСТ 25336, вместимостью 500 - 1000 $см^3$ - 6

4.1.23 Пробки стеклянные с конусным шлифом с соединительным краном, ОСТ 25-79-76 - 6

4.1.24 Воронки делительные, вместимостью 10 $см^3$ по ГОСТ 25336 или см. рисунок 2а - 6

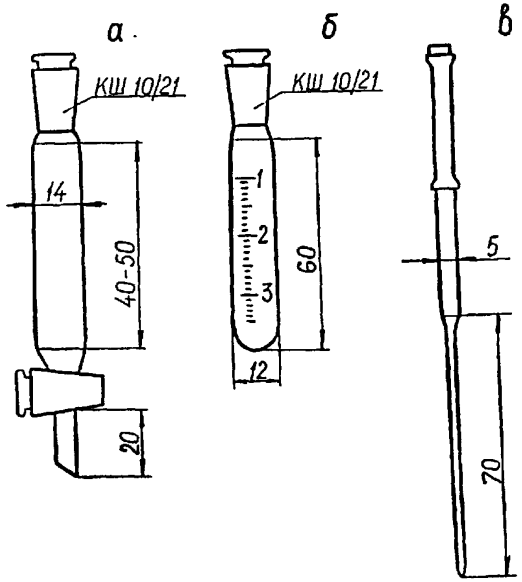
4.1.25 Пробирки градуированные с притёртыми пробками вместимостью 5 $см^3$ по ГОСТ 25336 или см. рисунок 2б -12

4.1.26 Пипетка для отбора гексановых микроэкстрактов (рисунок 2в) - 1

4.1.27 Сменные капилляры к пипеткам для отбора микроэкстрактов (рисунок 2в) -12

4.1.28 Эксикатор, ГОСТ 25336 - 1

4.1.29 Склянка для очистки газов СПТ, ГОСТ 25336 - 1



а - делительная воронка вместимостью 10 см^3;
б - пробирка с притёртой пробкой для сбора микроэкстрактов;
в - пипетка со сменными капиллярами для сбора микроэкстрактов

Рисунок 2 - Нестандартное оборудование для работы с микроэкстрактами

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Стандартный образец или препарат хлорпирифоса с содержанием основного вещества не ниже 95 %

4.2.2 Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция О,125-О,16 мм или О,16-О,2О мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы EGSP-Z или OV-210

4.2.3 н-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375, перегнанный

4.2.4 Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79, свежеперегнанный, или ацетон, ос.ч., ТУ 6-09-3513

4.2.5 Сульфат натрия безводный, ч.д.а. ГОСТ 4166

4.2.6 Кислота соляная концентрированная, х.ч., концентрированная, ГОСТ 3118

4.2.7 Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181

4.2.8 Дистиллированная вода, ГОСТ 6709

4.2.9 Азот газообразный особой чистоты, МРТУ 6-02-375, или азот нулевой поверочный, ТУ 6-21-39 - 1 баллон

4.2.10 Водород газообразный, ГОСТ 3022 - 1 баллон
или см. 4.1.13

4.2.11 Воздух газообразный, ГОСТ 9-010 - 1 баллон

4.2.12 Уголь активный БАУ, ГОСТ 6217

4.2.13 Стеклоткань, ГОСТ 10146, промытая н-гексаном и хлороформом

4.2.14 Вата медицинская, ГОСТ 5556, промытая н-гексаном и хлороформом

4.2.15 Трубка Ф-4Д электроизоляционная фторопластовая ГОСТ, с внутренним диаметром 4-5 мм.

4.2.16 Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5-6 мм

5 Отбор проб, их хранение

Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 с помощью стеклянного батометра. Из батометра пробу без фильтрования переносят в стеклянные бутыли вместимостью 0,5-1,0 $дм^3$ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой или алюминиевой фольгой корковыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды, резиновых и полиэтиленовых пробок не допускается.

Пробы воды, предназначенные для определения в них хлорпирифоса можно хранить не более 5 сут при температуре 5-7 °С. Перед проведением анализа пробы в этом случае подогревают до комнатной температуры.

Осушенные безводным сульфатом натрия гексановые экстракты (7.2.1) или микроэкстракты после их центрифугироания (7.3) в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре 5-7 °С в течение 1 мес.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Приготовление растворов и реактивов

6.1.1 Сульфат натрия безводный

Перед использованием сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при температуре 350-400 °С в течение 8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в эксикаторе.

6.1.2 Соляная кислота, водный раствор 1:1

Для приготовления раствора смешивают одинаковые объемы концентрированной соляной кислоты и дистиллированной воды.

6.1.3 Сульфат натрия, водный раствор

Растворяют 130 г безводного сульфата натрия в дистиллированной воде и доводят объём раствора до 1 $дм^3$.

6.2 Приготовление стандартных растворов хлорпирифоса

Стандартные растворы хлорпирифоса готовят из стандартных образцов или препаратов хлорпирифоса.

В случае использования стандартных образцов хлорпирифоса производят разбавление исходных растворов в соответствии с инструкцией по их применению.

6.2.1 Основной стандартный раствор хлорпирифоса

Перед проведением операций по приготовлению растворов хлорпирифоса весовым методом необходимо препарат хлорпирифоса и ацетон выдержать в течение двух часов в рабочем помещении.

Для приготовления основного стандартного раствора хлорпирифоса концентрацией 100 $мкг/см^3$ отвешивают на аналитических весах 0,005 г пестицида, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, растворяют навеску в небольшом количестве ацетона и доводят объем до метки на колбе ацетоном спустя 2 ч после растворения навески пестицида. Полученному раствору приписывают концентрацию 100 $мкг/см^3$. Раствор хранят в холодильнике не более 6 мес.

6.2.2 Промежуточный стандартный раствор 1 хлорпирифоса

Промежуточный стандартный раствор 1 хлорпирифоса концентрацией 10 мкг/см^3 готовят из основного стандартного раствора. Для этого пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают 2,5 см^3 основного стандартного раствора в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и доводят объем до метки на колбе ацетоном. Полученному раствору приписывают концентрацию 10 мкг/см^3.

Раствор хранят в холодильнике не более 3 мес.

6.2.3 Промежуточный стандартный раствор 2 хлорпирифоса

Промежуточный стандартный раствор 2 хлорпирифоса концентрацией 1 мкг/см^3 готовят из промежуточного стандартного раствора 1. Для этого пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают 2,5 см^3 промежуточного стандартного раствора 1 в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и доводят объем до метки на колбе ацетоном. Полученному раствору приписывают концентрацию 1 мкг/см^3.

Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

6.2.4 Рабочие стандартные растворы хлорпирифоса

Растворы, дозируемые в хроматограф при анализе проб воды, готовят из промежуточных стандартных растворов хлорпирифоса в пробирке вместимостью 10 см^3 (4.1.17), отмеряя объемы растворов пипетками вместимостью 1 см^3, 2 см^3 и 5 см^3

До объема 10 см^3 смесь доводят ацетоном. Приписываемое значение концентрации хлорпирифоса в каждом из рабочих стандартных растворов указано в табл. 2.

Растворы хранят в холодильнике не более 1 мес.

6.3 Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную хроматографическую колонку внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м промывают последовательно ацетоном и н-гексаном, сушат при температуре 110-120 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой (4.2.2).

Для заполнения хроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого н-гексаном и хлороформом стекловолокна и присоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым концом при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

Таблица 2 - Рабочие стандартные растворы хлорпирифоса

Номер раствора	Используемый раствор хлорпирифоса	Объем раствора, вносимый в пробирку вместимостью 10 $см^3$, $см^3$	Концентрация в рабочем стандартном растворе, $мкг/см^3$
1	промежуточный 2	0,5	0,05
2	промежуточный 2	1,0	0,10
3	промежуточный 2	2,5	0,25
4	промежуточный 1	0,5	0,50
5	промежуточный 1	1,5	1,50

Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку 35-45 $см^3$ /мин, выдерживают колонку при температуре 60-70 °С в течение 20-30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2 -3 град/мин до 230 °С в случае использования неподвижной фазы EGSP-Z или до 260 °С в случае использования неподвижной фазы OV-210 и при соответствующей температуре кондиционируют колонку в течение 8 -10 ч.

6.4 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. После кондиционирования колонки её подсоединяют также и к детектору, устанавливают расход газа-носителя (азота) через колонку 30-40 $см^3$/мин и проверяют герметичность соединений.

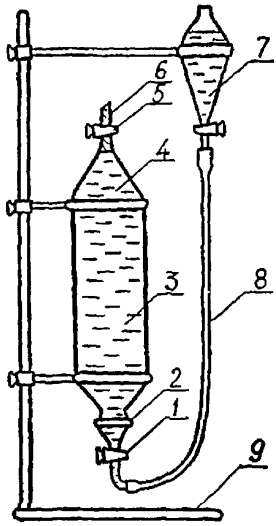
Устанавливают необходимый режим работы хроматографа (7.4). После выхода прибора на рабочий режим вводят несколько раз по 4-5

мм^3 рабочего стандартного раствора хлорпирифоса (6.2.4) и проверяют эффективность хроматографирования пестицида.

6.5 Подготовка оборудования для микроэкстракции

6.5.1 Устройство для микроэкстракции

Микроэкстракцию (однократное извлечение пестицидов из пробы воды 2,5 см^3 н-гексана) производят с помощью устройства, представленного на рисунке 3.



1 - пробка-кран, 2 - кольцо для фиксации пробки-крана, 3 - делительная воронка, 4 - водный слой, 5 - сливной кран, 6 - гексановый экстракт, 7 - вспомогательная воронка, 8 - фторопластовая трубка, 9 - штатив

Рисунок 3 - Схема устройства для микроэкстракции

Для наиболее полного отделения малых количеств экстракта, последний вытесняют вверх, добавляя после разделения слоев в основную

делительную воронку (поз. 3, рисунок 3) необходимое количество воды из вспомогательной делительной воронки (поз. 7).

Для сборки устройства надевают на горло основной делительной воронки проволочное кольцо с усиками (поз. 2), с помощью которого пружинками или резиновыми кольцами осуществляется фиксация пробки-крана (4.1.23; поз. 1, рисунок 3), и соединяют пробку-кран и вспомогательную воронку фторопластовой трубкой, изогнутой соответственно пробке-крану. Соединение фторопластовой трубки со стеклом осуществляется встык с помощью отрезков силиконовой трубки длиной 15-20 мм. Соединение и разъем должны быть выполнимы без усилий во избежание поломки стеклянных элементов устройства.

6.5.2 Подготовка пипетки для отбора микроэкстрактов

Пипетка для отбора микроэкстрактов представляет собой отрезок трубки из силиконовой резины диаметром 5-6 мм, который с одного конца закрыт отрезком стеклянной палочки длиной 5-6 мм (рисунок 2в). С другого конца в отрезок трубки вставляют сменные капилляры (4.1.27). После отбора микроэкстракта одной пробы в пипетке меняют использованный капилляр на другой, чистый, и после этого пипеткой осуществляют отбор микроэкстракта другой пробы.

6.6 Приготовление фильтра для очистки воздуха

Используемый для упаривания экстрактов воздух (7.2.2) необходимо очищать, пропуская через фильтр с активным углем. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов (4.1.29). Входной отросток склянки заполняют медицинской ватой и наполняют склянку активным углем. При этом выходную часть склянки наполняют активным углем так, чтобы его уровень не доходил до выходного отростка, примерно, на 2 см. Оставшуюся незаполненной углем выходную часть склянки заполняют медицинской ватой. После этого входной отросток склянки соединяют с аквариумным микрокомпрессором, а выходящий из выходного отростка очищенный воздух используют для упаривания экстрактов.

7 Выполнение измерений

7.1 Холостое измерение

Холостое измерение проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты применяемых реактивов и материалов.

Для выполнения холостого измерения берут 0,5 $дм^3$ дистиллированной воды и обрабатывают ее согласно 7.2.1-7.2.2 или 7.3.

Если на хроматограммах холостого опыта имеется пик с временем удерживания хлорпирифоса, то устанавливают, какой из реактивов или материалов загрязнен и проводят его очистку или заменяют этим же реактивом или материалом, но из другой партии.

7.2 Экстракционное извлечение хлорпирифоса из проб воды (вариант 1)

7.2.1 Экстрагирование хлорпирифоса

Нефильтрованную пробу природной воды объёмом 0,5 $дм^3$ помещают в делительную воронку и подкисляют раствором соляной кислоты (6.1.2) до pH 3-4 по универсальной индикаторной бумаге. Затем в делительную воронку мерным цилиндром вместимостью 10 или 25 $см^3$ вносят 10 $см^3$ н-гексана. Закрывают делительную воронку пробкой и экстрагируют пробу, встряхивая в течение 5 мин.

После экстрагирования содержимому делительной воронки дают расслоиться в течение 15-30 мин. Затем водную фазу переносят в химический стакан, а гексановый экстракт - в колбу с притёртой пробкой (4.1.19). Пробу воды возвращают в делительную воронку и ещё раз экстрагируют н-гексаном объёмом 10 $см^3$. Пробу воды после расслоения отбрасывают, а гексановый экстракт объединяют с первым экстрактом.

К объединённому гексановому экстракту при непрерывном помешивании добавляют безводный сульфат натрия в количестве 2-5 г (в зависимости от степени эмульгированности экстракта) и затем фильтруют экстракт через слой безводного сульфата натрия (примерно, 2-3 г), помещенного в воронку на подложку из обезжиренной ваты и предварительно смоченного н-гексаном до появления первой капли.

Делительную воронку ополаскивают внутри н-гексаном объёмом 8-10 $см^3$, переносят эту порцию н-гексана из делительной воронки в

колбу, в которой был объединённый экстракт, обмывают ею стенки колбы и находящийся в колбе сульфат натрия и также фильтруют через слой сульфата натрия в воронке. Колбу и находящийся в ней сульфат натрия ещё раз ополаскивают 8-10 $см^3$ н-гексана, который затем фильтруют через ту же воронку с сульфатом натрия.

Весь фильтрат (экстракты и промывные порции н-гексана) собирают в аппарат Кудерна-Даниша (4.1.12). Если экстракт необходимо оставить на хранение, то фильтрат собирают в колбу с притёртой пробкой.

7.2.2 Концентрирование экстракта

К аппарату Кудерна-Даниша, содержащему полученный по 7.2.1 гексановый экстракт, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре 90-95 °С так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости - защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном). Экстракт упаривают в этих условиях до объёма, примерно, 0,5 $см^3$. Удаление растворителя длится 10-20 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе.

Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают изнутри 2-3 $см^3$ н-гексана и отсоединяют нижнюю пробирку с концентратом. Содержимое пробирки упаривают до объёма 1 $см^3$ струёй азота или воздуха (воздух очищают с помощью фильтра, описанного в 6.6). Аликвоту концентрата объёмом 4-5 $мм^3$ вводят в хроматограф для определения хлорпирифоса.

Если фильтрат гексанового экстракта собирали в колбу с притёртой пробкой (7.2.1), то после перенесения содержимого колбы в аппарат Кудерна-Даниша колбу ополаскивают дважды н-гексаном объёмами по 2-3 $см^3$, промывные порции н-гексана также помещают в аппарат Кудерна-Даниша и после этого осуществляют концентрирование.

Вместо аппарата Кудерна-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом (4.1.11) под струёй азота или воздуха при температуре водяной бани 45-50 °С или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 35 °С).

7.3 Микроэкстракционное извлечение хлорпирифоса из проб воды (вариант 2)

В основную делительную воронку установки для микроэкстракции (рисунок 3) вместимостью 1 $дм^3$ с помощью мерного цилиндра помещают нефильтрованную пробу воды объёмом 0,8-0,9 $дм^3$, 80-90 $см^3$ раствора сульфата натрия (6.1.3) и 2,5 $см^3$ н-гексана. Закрывают делительную воронку пришлифованной пробкой-краном, закрепляют пробку-кран с помощью пружинок или резиновых колец и энергично экстрагируют пробу в течение 3 мин, затем основную делительную воронку помещают в штатив установки сливным отростком вверх. После расслоения фаз (через 15-30 мин) соединяют пробку-кран с уравнительной трубкой, подсоединённой другим концом к сливному отростку вспомогательной делительной воронки, и вытесняют экстракт вместе с эмульсией через сливной кран основной делительной воронки в её сливной отросток. Экстракт вместе с эмульсией отбирают пипеткой-капельницей (см. рисунок 2б), переносят в градуированную пробирку вместимостью 5 $см^3$ (4.1.25), закрывают пробирку пришлифованной пробкой и центрифугируют в течение 5 мин при 3000 об/мин.

В случае, если после центрифугирования значительная часть гексанового экстракта находится в виде эмульсии, осторожно круговыми движениями перемешивают экстракт с помощью пипетки (6.5.2), опустив в экстракт капилляр. Налипшую на кончик капилляра гелеобразную массу удаляют из пробирки и, в случае необходимости, повторяют центрифугирование.

Осветлившийся после центрифугирования экстракт пипеткой-капельницей (6.5.2) переносят в чистую пробирку (4.1.24). Из этой пробирки отбирают аликвоту экстракта объёмом 4-5 мм и вводят её в хроматограф для определения хлорпирифоса или оставляют экстракт в этой пробирке на хранение.

7.4 Хроматографирование

Хроматографирование концентрата экстракта, полученного по 7.2.2, или микроэкстракта, полученного по 7.3, осуществляют на хроматографе, подготовленном в соответствии с 6.4.

Для этого в испаритель хроматографа вводят 4-5 $мм^3$ рабочего стандартного раствора хлорпирифоса (6.2.4) и записывают хромато-

грамму. Устанавливают время удерживания хлорпирифоса по результатам 2-3 хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом определения после выхода хроматографа на рабочий режим. Время удерживания хлорпирифоса в зависимости от условий хроматографирования составляет 5-7 мин.

Затем в испаритель хроматографа вводят аликвоту (4-5 мм^3) концентрата экстракта (7.2.2) или микроэкстракта (7.3). Хлорпирифос идентифицируют, сравнивая время его удерживания на хроматограммах рабочего стандартного раствора и экстракта пробы.

Условия хроматографирования следует устанавливать свои для каждого конкретного хроматографа, исходя из приведенных ниже:

- температура испарителя - 220-230 °С;
- температура колонки - 200-215 °С;
- температура детектора и солевого источника, а также расход азота на поддув детектора и соотношение расходов водорода и воздуха - в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого детектора;
- расход азота через колонку - 30-40 см^3 /мин;
- рабочий предел измерений на электрометре (усилителе) - в зависимости от определяемых концентраций;
- скорость диаграммной ленты - 240 мм/ч;
- объемы вводимых в хроматограф аликвот стандартного раствора и пробы должны быть одинаковы.

При хроматографировании проб следует стремиться к тому, чтобы концентрация определяемого пестицида находилась в пределах аттестованного диапазона концентраций. Если содержание хлорпирифоса в пробе превышает верхний предел измеряемого по методике диапазона концентраций, то концентрат экстракта (7.2.2) или микроэкстракт (7.3) разбавляют ацетоном в соответствующее число раз.

7.5 Определение коэффициентов пересчёта

В процессе проведения операций анализа проб воды (7.2.1-7.2.2 или 7.3) происходит некоторая потеря хлорпирифоса. Поэтому, во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают содержание хлорпирифоса, введен коэффициент пересчёта К, учитывающий эту потерю (8.1). Величина потерь хлорпирифоса при его определении зависит, главным образом, от применяемого

оборудования для концентрирования экстрактов и типа анализируемой природной воды.

Для определения коэффициента пересчёта мерным цилиндром в две делительные воронки вносят по 0,5 $дм^3$ (при определении по варианту 1) или по 0,8-0,9 $дм^3$ (при определении по варианту 2) природной воды данного типа. В одну из проб пипеткой добавляют 1 $см^3$ (при определении по варианту 1) или 2 $см^3$ (при определении по варианту 2) стандартного раствора хлорпирифоса и содержимое этой делительной воронки перемешивают встряхиванием. Затем обе пробы анализируют, соответственно, по 7.2.1-7.2.2 и 7.4 или по 7.3-7.4.

Пробы воды, как с добавками стандартного раствора, так и без добавок, анализируют в 4-5 повторностях. Рассчитывают коэффициенты пересчёта по формулам, приведенным в 8.2. С пробами воды другого типа определение коэффициентов пересчёта повторяют.

Полученный при метрологической аттестации настоящей методики коэффициент пересчёта (К) составляет 1,07 при определении по варианту 1 и 1,11 при определении по варианту 2.

7.6 Устранение мешающих влияний

Применение полярных неподвижных фаз EGSP-Z и OV-210 при хроматографировании гексановых экстрактов проб позволяет осуществлять додостаточно надёжное отделение хроматографического пика хлорпирифоса от хроматографических пиков переходящих в н-гексан компонентов природных вод и ряда пестицидов, в том числе паратион-метила (метафоса), карбофоса, тиобенкарба (сатурна).

8 Вычисление результатов измерений

8.1 Вычисление результатов измерений массовой концентрации хлорпирифоса

Если анализ проб воды осуществляли по варианту 1 (7.2.1-7.2.2, 7.4), то расчет содержания хлорпирифоса C_x, $мкг/см^3$, проводят по формуле

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot h_x \cdot V_1 \cdot K}{h_{ст} \cdot V_2}, \qquad (1)$$

если же анализ осуществляли по варианту 2 (7.3, 7.4), то расчёт содержания хлорпирифоса проводят по формуле

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot h_x \cdot (V_1 - a) \cdot K}{h_{ст} \cdot V_2}, \qquad (2)$$

где $C_{ст}$ - концентрация хлорпирифоса в стандартном растворе, мкг/см^3;

h_x - высота пика хлорпирифоса на хроматограмме пробы, мм;

$h_{ст}$ - высота пика хлорпирифоса на хроматограмме стандартного раствора, мм;

V_1 - объем концентрата экстракта (7.2.2), если определение проводили по варианту 1, или объём н-гексана, взятого для микроэкстракции (7.3), если определение проводили по варианту 2), см^3;

V_2 - объем пробы воды, взятый для анализа, дм^3;

a - величина, учитывающая потери экстракта, получаемого по 7.3, равная 0,4 см^3 при окружающей температуре до 25 °С и 0,5 см^3 при температуре свыше 25 °С;

K - коэффициент, учитывающий потери хлорпирифоса в процессе анализа.

Если та или иная часть аттестованного диапазона концентраций хлорпирифоса попадает в диапазон нелинейного детектирования, то для этой части диапазона концентраций строят градуировочный график.

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$C_x \pm \Delta, \text{ мкг/ дм}^3 \ (P = 0{,}95), \qquad (3)$$

где Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации хлорпирифоса (см. таблицу 1).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

8.2 Вычисление коэффициентов пересчёта

Коэффициент пересчёта (К) хлорпирифоса вычисляют по формуле

$$K = \frac{C_д}{C_{пр} - C}, \quad (4)$$

где $C_д$ - концентрация добавки данного гербицида в пробе воды, мкг/дм^3;

$C_{пр}$ - концентрация гербицида в пробе воды с добавкой (среднее из 4-5 определений), мкг/дм^3;

С - концентрация гербицида в пробе воды без добавки (среднее из 4-5 определений), мкг/дм^3.

Если анализ проб осуществляли по варианту 1, то величины $C_{пр}$ и С в формуле (4) находят по формуле (5):

$$C_{пр} \text{ или } C = \frac{C_{ст} \cdot h_x \cdot V_1}{h_{ст} \cdot V_2} \quad (5)$$

или, если анализ осуществляли по варианту 2, - по формуле (6):

$$C_{пр} \text{ или } C = \frac{C_{ст} \cdot h_x \cdot (V_1 - a)}{h_{ст} \cdot V_2} \quad (6)$$

где значения символов те же, что и в формулах (1) и (2), приведённых в 8.1.

9 Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности проводят с использованием метода добавок.

Периодичность контроля - не менее одной контрольной на 15-20 рабочих проб за период, в течение которого условия проведения анализа неизменны.

Для выполнения контроля измеряют концентрацию хлорпирифоса в пробе без добавки (С) и в пробе с известной добавкой ($C_{пр}$). Добавка ($C_д$)к пробе должна составлять не более 100 % от содержания хлорпирифоса в пробе. При отсутствии хлорпирифоса в пробе добавка

должна быть равна удвоенной минимально определяемой концентрации. Пробу с добавкой анализируют одновременно с рабочими пробами.

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

$$| C_{пр} - C - C_{д} | \le K_{п} \qquad (7)$$

Норматив контроля ($K_{п}$) рассчитывают по формуле:

$$K_{п} = \Delta_{c} + 2{,}77\ \sigma\left(\dot{\Delta}\right) \quad (P=0{,}95), \qquad (8)$$

где Δ_{c} и $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$ - характеристики систематической и случайной составляющих погрешности измерения концентрации хлорпирифоса в пробе без добавки С (см. таблицу 1).

Если в исходной пробе хлорпирифос не обнаружен, то погрешность рассчитывают для концентрации добавки.

При превышении норматива повторяют определение с использованием другой пробы. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

10 Требования безопасности

10.1 При выполнении измерений массовой концентрации хлорпирифоса в пробах поверхностных вод суши соблюдают требования безопасности, установленные в "Правилах по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета", Л., Гидрометеоиздат 1983, или в "Инструкции по технике безопасности для гидрохимичес-ких лабораторий органов по регулированию и охране вод", М., 1975.

10.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении определений, относятся к 2, 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

10.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

10.4 Определение следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. Оператор, выполняющий определение, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с хлорпирифосом.

10.5 Оператор, выполняющий измерения на хроматографе должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием, сжатыми и горючими газами.

11 Требования к квалификации операторов

Анализ проб на содержание хлорпирифоса должен выполняться квалифицированным химиком-аналитиком, прошедшим соответствующую подготовку, знающим основы газовой хроматографии, владеющим техникой экстрагирования, очистки растворителей и хроматографирования.

12 Затраты времени на проведение анализа

Для проведения анализа серии из 6 проб воды по варианту 1 требуется:

- на подготовку посуды - 1,5 чел.-ч;
- на приготовление реактивов, материалов и растворов - 1,5 чел.-ч;
- на проведение определения и вычисления - 11 чел.-ч.

Для проведения анализа серии из 6 проб воды по варианту 2 требуется:

- на подготовку посуды - 1,5 чел.-ч;
- на приготовление реактивов, материалов и растворов - 2,0 чел.-ч;
- на проведение определения и вычисления - 4,5 чел.-ч.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА РОССИИ ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 140
об аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации хлорпирифоса в поверхностных водах суши газохроматографическим методом.

ОСНОВАНА на извлечении хлорпирифоса из пробы воды экстрагированием н-гексаном и количественном его определении методом газожидкостной хроматографии с азотселективным (термоионным или термоаэрозольным) детектором.

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.485-95.

АТТЕСТОВАНА в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1993 г. и метрологической экспертизы материалов в 1995 г.

В результате аттестации МВИ установлено:

1. МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Значения характеристик погрешности и её составляющих (P=0,95)

Диапазон измеряемых концентраций хлорпирифоса, С, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
	случайной, $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
1 0,100 - 3,00	0,04 ·C	0,03 ·C	0,08 ·C
2 0,100 - 3,00	0,06 ·C-0,003	0,05 ·C-0,002	0,12 ·C-0,006

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.485-95.

3. Дата выдачи свидетельства: март 1995 г.

Директор А.М. Никаноров

gost.e-ecolog.ru

Главный метролог А. А. Назарова