РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНМЕДИФАМА 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 ГУ ГХИ в 1995 г. № 139

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН в 1995 г. № 484

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

©, ГУ ГХИ, 1995

Введение

Гербицид фенмедифам (бетанал, кемифам, пистол) широко применяется в агрохимической практике для борьбы с сорными растениями, что обуславливает поступление этого гербицида в водные объекты с ливневым стоком с сельхозугодий и через атмосферу.

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

Предельно допустимая концентрация (ПДК) фенмедифама для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения - 500 мкг/дм^3. В водных объектах рыбохозяйственного назначения присутствие фенмедифама не допускается.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНМЕДИФАМА 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 фенмедифама в пробах поверхностных вод суши в диапазоне 10-300 мкг/дм^3. При анализе проб воды с массовой концентрацией, превышающей верхний предел указанного выше соответствующего диапазона, необходимо разбавление экстракта, подлежащего хроматографированию.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

В соответствии с ГОСТ 27384 нормы погрешности при выполнении измерений фенмедифама составляют 50 % в диапазоне концентраций 2-20 мкг/дм^3, 25 % в диапазоне концентраций свыше 20 до 100 мкг/дм^3 и 15 % в диапазоне концентраций свыше 100 мкг/дм^3.

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 фенмедифама, С, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
	случайной, $\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
10,0 - 300,0	0,4+0,08 ·С	0,3+0,06 ·С	0,8+0,16 ·С

При выполнении измерений массовой концентрации фенмедифама свыше 300 мкг/дм^3 погрешность измерения не превышает значений, рассчитанных по приведенной в таблице 1 зависимости.

3 Метод измерения

Определение основано на извлечении фенмедифама из предварительно очищенной н-гексаном пробы воды экстрагированием этилацетатом и количественном его определении методом газожидкостной хроматографии с азотселективным (термоионным или термоаэрозольным) детектором.

Идентификацию фенмедифама осуществляют по времени его удерживания. Количественный расчёт содержания фенмедифама 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

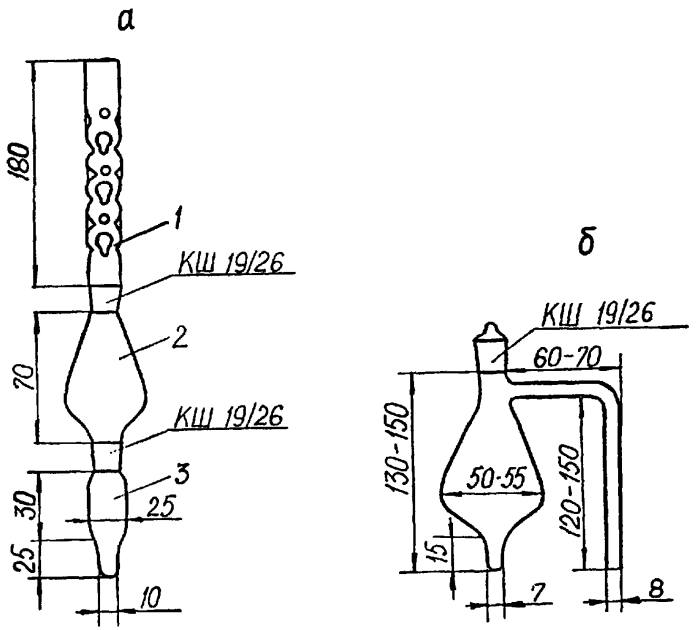
4.1.8 Насос вакуумный ВН-494 или аналогичного типа - 1

4.1.9 Центрифуга с ротором-крестовиной и скоростью вращения 3000-4000 об/мин типа ЦЛС-3 - 1

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

4.1.11 Баня водяная, ТУ 46-22-608 - 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 - Устройства для концентрирования экстрактов

4.1.13 Генератор водорода типа СГС-2, ТУ 6-091-1.550.004 - 1
или см. 4.2.12

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

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

4.1.16 Пипетки градуированные не ниже 2 класса, ГОСТ 29227, вместимостью:

1 $см^3$ - 3

2 $см^3$ - 3

5 $см^3$ - 2

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

4.1.18 Цилиндры мерные, ГОСТ 1770, вместимостью:

25 $см^3$ - 1

50 $см^3$ - 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 Стакан химический, ГОСТ 25336, вместимостью:

50-100 $см^3$ - 6

500-1000 $см^3$ - 6

4.1.23 Эксикатор, ГОСТ 25336 - 1

4.1.24 Склянка для очистки газов СПТ, ГОСТ 25336 - 1

4.2. Реактивы и материалы

4.2.1 Стандартный образец или препарат фенмедифама 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 не подвижной 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 Этиловый эфир уксусной кислоты, ч, ГОСТ 22300

4.2.6 Калий углекислый, ч.д.а., ГОСТ

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

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

4.2.9 Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181

4.2.10 Дистиллированная вода, ГОСТ 6709

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

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

4.2.13 Воздух газообразный, ГОСТ 9-010 - 1 баллон

4.2.14 Уголь активный БАУ, ГОСТ 6217

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

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

5 Отбор и хранение проб

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 фенмедифама 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 этилацетатные экстракты (7.4) в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре 5-7 °С не более 10 сут

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 Этилацетат, перегнанный

Этилацетат перед использованием сушат над карбонатом калия (поташом) и перегоняют.

6.2 Приготовление стандартных растворов фенмедифама

Стандартные растворы фенмедифама готовят из стандартных образцов или препаратов фенмедифама.

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

6.2.1 Основной стандартный раствор фенмедифама

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

Для приготовления основного стандартного раствора фенмедифама концентрацией 1 мг/см^3 отвешивают на аналитических весах 0,025 г гербицида, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 25 см^3, растворяют навеску в небольшом количестве ацетона и доводят объем до метки на колбе ацетоном спустя 2 ч после растворения навески гербицида. Полученному раствору приписывают концентрацию 1 мг/см^3 .

Раствор хранят в холодильнике не более 6 мес.

6.2.2 Промежуточный стандартный раствор фенмедифама

Промежуточный стандартный раствор фенмедифама концентрацией 100 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 100 мкг/см^3 .

Раствор хранят в холодильнике не более 3 мес.

6.2.3 Рабочие стандартные растворы фенмедифама

Растворы, дозируемые в хроматограф при анализе проб воды, готовят из промежуточного и основного стандартных растворов фенмедифама в пробирке вместимостью 10 $см^3$ (4.1.17), отмеряя объемы растворов пипетками вместимостью 1 $см^3$.

Таблица 2 - Рабочие стандартные растворы фенмедифама

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

Растворы хранят в холодильнике не более 1 мес.

6.3 Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную хроматографическую колонку внутренним диаметром 3 мм и длиной 1 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, сле-

дя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

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 (7.5). После выхода прибора на рабочий режим вводят несколько раз по 4-5 $мм^3$ рабочего стандартного раствора фенмедифама (6.2.3) и проверяют эффективность хроматографирования гербицида.

6.5 Приготовление фильтра для очистки воздуха

Используемый для упаривания экстрактов воздух (7.4) необходимо очищать, пропуская через фильтр с активным углем. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов (4.1.24). 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 её согласно 7.2-7.5.

Если на хроматограммах холостого опыта имеется пик с временем удерживания фенмедифама, 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 Предварительное экстрагирование проб воды н-гексаном

Нефильтрованную пробу природной воды объемом 0,5 $дм^3$ помещают в делительную воронку и подкисляют раствором соляной кислоты (6.1.2.) до pH 3 по универсальной индикаторной бумаге. Затем в делительную воронку вносят 15 $см^3$ н-гексана и встряхивают её в течение 3 мин.

После экстрагирования содержимому воронки дают расслоиться в течение 15-30 мин. Затем водную фазу переносят в химический стакан, а гексановый экстракт отбрасывают. Делительную воронку ополаскивают дважды по 10 $см^3$ ацетоном и возвращают пробу воды в делительную воронку.

7.3 Извлечение фенмедифама из пробы воды

В очищенной н-гексаном по 7.2 пробе воды растворяют 50 г безводного сульфата натрия, добавляя его порциями в 3-4 приема. Затем в делительную воронку вносят 45-50 $см^3$ этилацетата (объём получаемого экстракта составляет 25-30 $см^3$) и интенсивно экстрагируют пробу в течение 5 мин. Дают смеси в делительной воронке расслоиться в течение 15-30 мин.

Затем водную фазу переносят в химический стакан, а этилацетатный экстракт - в колбу с притёртой пробкой (4.1.19). Пробу воды возвращают в делительную воронку и ещё раз экстрагируют этилацета-

том объёмом 15 $см^3$. Пробу воды после расслоения отбрасывают, а этилацетатный экстракт объединяют с первым экстрактом.

В колбу с объединенным этилацетатным экстрактом 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 этилацетатом до появления первой капли.

Делительную воронку ополаскивают внутри этилацетатом объёмом 5-6 $см^3$, переносят эту порцию этилацетата 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 5-6 $см^3$ этилацетата, который затем фильтруют через ту же воронку с сульфатом натрия.

Весь фильтрат (экстракт и промывные порции этилацетата) собирают в аппарат Кудерна-Даниша (4.1.12). Если этилацетатный экстракт необходимо оставить на хранение, то весь фильтрат этилацетатного экстракта и промывных порций этилацетата, пропущенный через воронку с безводным сульфатом натрия, собирают в коническую колбу с притертой пробкой, которую затем помещают в холодильник при температуре 5-7 °С.

7.4 Концентрирование экстракта

К аппарату Кудерна-Даниша, содержащему полученный по 7.3 этилацетатный фильтрат, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре 96-98 °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 объема, примерно, 0,5 $см^3$. Удаление растворителя длится 30-40 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе. Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают 2-3 $см^3$ этилацетата и отсоединя-

ют пробирку с концентратом. После отсоединения пробирки её содержимое упаривают досуха струей азота или воздуха.

Сухой остаток растворяют в ацетоне, приливая последний в пробирку аппарата Кудерна-Даниша по её стенкам, обмывая их. Объем ацетонового раствора сухого остатка доводят до 1 $см^3$ добавлением по каплям ацетона или подпариванием струей азота или воздуха. Аликвоту ацетонового раствора сухого остатка объемом 4-5 $мм^3$ вводят в хроматограф.

Вместо аппарата Кудерна-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом (4.1.12) на водяной бане с температурой около 80 °С под струей воздуха или азота или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 50 °С).

7.5 Хроматографирование

Хроматографирование ацетонового раствора сухого остатка, полученного по 7.4, осуществляют на хроматографе, подготовленном в соответствии с 6.4.

Для этого в испаритель хроматографа вводят 4-5 $мм^3$ рабочего стандартного раствора фенмедифама (6.2.3) и записывают хроматограмму. Устанавливают время удерживания фенмедифама по результатам 2-3 хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом определения после выхода хроматографа на рабочий режим. Время удерживания фенмедифама в зависимости от условий хроматографирования составляет 7-9 мин.

Затем в испаритель хроматографа вводят аликвоту (4-5 $мм^3$) ацетонового раствора пробы (7.4). Фенмедифам 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 - 200-220 °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 гербицида находилась в пределах аттестованного диапазона концентраций. Если содержание фенмедифама в пробе превышает верхний предел измеряемого по методике диапазона концентраций, то ацетоновый раствор сухого остатка (7.4) разбавляют ацетоном в соответствующее число раз.

7.6 Определение коэффициента пересчёта

В процессе проведения операций анализа проб воды (7.2-7.4) происходит некоторая потеря фенмедифама. Поэтому, во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают содержание фенмедифама, введен коэффициент пересчёта K, учитывающий эту потерю (8.1). Величина потерь фенмедифама 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 $дм^3$ природной воды данного типа. В одну из проб пипеткой добавляют 1 $см^3$ стандартного раствора фенмедифама и содержимое этой делительной воронки перемешивают встряхиванием. Затем обе пробы анализируют по 7.2-7.5, применяя то оборудование для концентрирования экстрактов, которое используется в данной лаборатории.

Пробы воды, как с добавками стандартного раствора, так и без добавок, анализируют в 4-5 повторностях. Рассчитывают коэффициент пересчёта по формуле, приведенной в 8.2. С пробами воды другого типа определение коэффициента пересчёта повторяют.

Полученный при метрологической аттестации настоящей методики коэффициент пересчёта (K) составляет 1,15.

7.7 Устранение мешающих влияний

Предварительная обработка проб воды н-гексаном по 7.2 и применение полярных неподвижных фаз EGSP-Z и OV-210 при хроматографировании проб позволяет осуществлять достаточно надёжное отделение хроматографического пика фенмедифама от хроматографических пиков переходящих в н-гексан компонентов природных вод и ряда пестицидов, в том числе пропазина, атразина, симазина, прометрина, диметоата.

8 Вычисление результатов измерений

8.1 Вычисление результатов измерений массовой концентрации фенмедифама

Расчёт содержания фенмедифама C_x, мкг/см^3, проводят по формуле (1)

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

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

h_x - высота пика фенмедифама на хроматограмме пробы, мм;

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

V_1 - объем ацетонового раствора сухого остатка этилацетатного экстракта (7.4), см^3;

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

K - коэффициент, учитывающий потери фенмедифама в процессе анализа.

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

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

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

где Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации фенмедифама (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) фенмедифама вычисляют по формуле

$$K = \frac{C_д}{C_{пр} - C}, \qquad (3)$$

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.

Содержание фенмедифама в пробах воды с добавками и без добавок этих веществ ($C_{пр}$ и С, соответственно) находят по формуле

$$C_{пр} \text{ или } C = \frac{C_{ст} \cdot h_x \cdot V_1}{h_{ст} \cdot V_2}, \qquad (4)$$

где значения символов те же, что и в формуле (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 фенмедифама 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 фенмедифама в пробе. При отсутствии фенмедифама в пробе добавка должна быть равна удвоенной минимально определяемой концентрации. Пробу с добавкой анализируют одновременно с рабочими пробами.

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

$$| C_{пр} - C - C_д | \le K_п \qquad (5)$$

Норматив контроля ($K_п$) рассчитывают по формуле:

$$K_п = \Delta_c + 2{,}77\ \sigma\left(\dot{\Delta}\right) \quad (P=0{,}95), \qquad (6)$$

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

Если в исходной пробе фенмедифам 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 фенмедифама 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 гидрохимических лабораторий органов по регулированию и охране вод", М., 1975.

10.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении определений, относятся к 3 и 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 фенмедифамом.

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 фенмедифама 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 требуется:

- на подготовку посуды - 1,5 **чел.-ч;**
- на приготовление реактивов, материалов и растворов - 1,5 чел.-ч;
- на проведение определения и вычисления - 16 чел.-ч.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА РОССИИ ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 139
об аттестации МВИ

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

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

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.484-95.

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 ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измеряемых концентраций фенмедифама, C, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
	случайной, $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
10,0 - 300,0	0,4+0,08 ·C	0,3+0,06 ·C	0,8+0,16 ·C

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.484-95.

3. Дата выдачи свидетельства: март 1995 г.

Директор А.М. Никаноров

gost.e-ecolog.ru

Главный метролог А. А. Назарова