РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭПТАМА, МОЛИНАТА, ТРИАЛЛАТА, ТИОБЕНКАРБА 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. № 113

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН в 1995 г. № 459

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

ВВЕДЕНИЕ

Гербициды-тиокарбаматы широко применяются в агрохимической практике для борьбы с сорной растительностью в посевах различных культур. Такие гербициды, как эптам (ЭПТК), молинат (ялан, ордрам), триаллат (авадекс BW), тиобенкарб (сатурн), включены в приоритетный перечень пестицидов, подлежащих контролю в поверхностных водах.

Минимально определяемые по настоящей методике концентрации гербицидов-тиокарбаматов выше их рыбохозяйственных ПДК (таблица 1). Это обусловлено выбором несложной и приемлемой для серийных анализов схемы пробоподготовки и техническими характеристиками хроматографов.

Верхний предел определения не ограничен и может регулироваться изменением объёма экстракта, подвергаемого газохроматографическому анализу.

Таблица 1 - Минимально измеряемые и предельно допустимые концентрации для гербицидов-тиокарбаматов

Гербицид	Минимально измеряемые концентрации, мкг/дм^3	ПДК, мкг/дм^3, для водоёмов	
		хозяйственно-питьевых	рыбохозяйственных
Эптам	4	50	не допускается
Молинат	4	70	0,70
Триаллат	4	20	0,35
Тиобенкарб	6	50	0,20

Настоящий РД 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 вариантом 1 РД 52.24.485-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлорпирифоса в поверхностных водах суши газохроматографическим методом» для определения в одной пробе воды гербицидов-тиокарбаматов, а также хлорпирифоса и других фосфорорганических пестицидов.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭПТАМА, МОЛИНАТА, ТРИАЛЛАТА, ТИОБЕНКАРБА 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 эптама, молината, триаллата и тиобенкарба в пробах поверхностных вод суши в диапазоне 4,0-100,0 мкг/дм^3 для эптама, 4,0-100,0 мкг/дм^3 для молината, 4,0-100,0 мкг/дм^3 для триаллата 6,0-150,0 мкг/дм^3 для тиобенкарба. При анализе проб воды с массовой концентрацией определяемых гербицидов, превышающей верхний предел указанных выше соответствующих диапазонов, необходимо разбавление экстракта, подлежащего хроматографированию.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

Нормы погрешности для измерения эптама, молината, триаллата и тиобенкарба в ГОСТ 27384 не установлены.

Установленные для настоящей методики значения погрешностей приведены в таблице 2.

При выполнении измерений массовой концентрации гербицидов свыше 100,0 мкг/дм^3 для эптама, молината, триаллата и свыше 150,0 мкг/дм^3 для тиобенкарба погрешности выполнения измерений для соответствующих гербицидов не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 2 зависимостям.

Таблица 2 - Значения характеристик погрешности и её составляющих (P=0,95)

Гербицид	Диапазон измеряемых концентраций, С, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
		случайной, $\sigma(\dot{\Delta})$	систематической Δ_c	
Эптам	4,0 - 100,0	0,2+0,086 ·С	0,1+0,069 ·С	0,4+0,17 ·С
Молинат	4,0 - 100,0	0,091 ·С	0,073·С	0,18·С
Триаллат	4,0 - 100,0	0,2+0,063·С	0,2+0,050·С	0,5+0,13·С
Тиобенкарб	6,0 - 150,0	0,8+0,052·С	0,7+0,042·С	1,6+0,10·С

3 Метод измерения

Определение основано на извлечении гербицидов из воды экстрагированием органическим растворителем (н-гексаном) и количественном их определении методом газожидкостной хроматографии с азотселективным (термоионным или термоаэрозольным) детектором.

Идентификацию определяемых гербицидов осуществляют по временам удерживания. Количественный расчёт содержания определяемых гербицидов проводят по высотам их хроматографических пиков 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

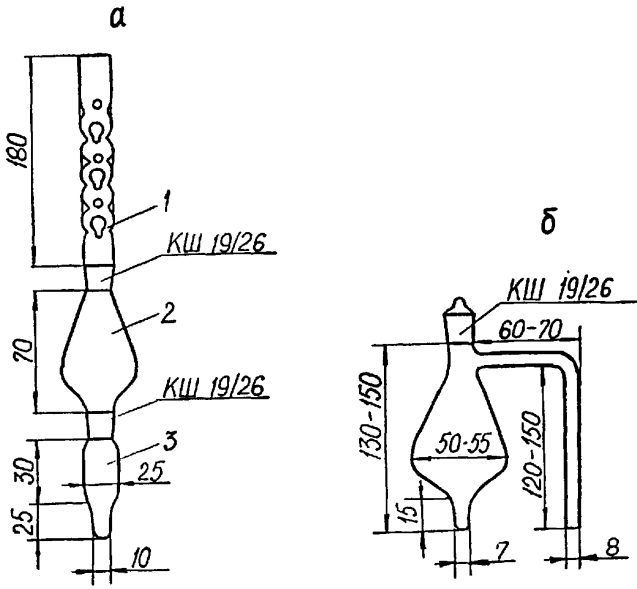
4.1.2 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104 или другого типа, равноценные по точности - 1

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 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 Плитка электрическая с регулируемым нагревом - 1
4.1.10 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

4.1.11 Генератор водорода типа СГС-2, ТУ 6-091-1.550.004 - 1
или см. 4.2.9

4.1.12 Баня водяная любого типа - 1

4.1.13 Колонка хроматографическая стеклянная длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм - 1

4.1.14 Колбы мерные, ГОСТ 1770, вместимостью: 25 $см^3$ - 5
100 $см^3$ - 5

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

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

4.1.17 Пробирки градуированные с притёртыми пробками исполнения 2, ГОСТ 1770, вместимостью 10 $см^3$ с ценой деления 0,1 $см^3$ - 6

4.1.18 Колбы конические с притёртыми пробками, ГОСТ 25336, вместимостью 50 $см^3$ - 6

4.1.19 Воронки делительные, ГОСТ 25336, вместимостью 0,5-1,0 $дм^3$ - 6

4.1.20 Воронки лабораторные, ГОСТ 25336, диаметром 30-40 мм - 6

4.1.21 Химические стаканы, ГОСТ 25336, вместимостью 0,5-1,0 $дм^3$ - 6

4.1.22 Эксикатор, ГОСТ 25336 - 1

4.1.23 Склянка для очистки газов, СПТ, ГОСТ 25336 - 1

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Стандартные образцы или препараты эптама, молината, триаллата, тиобенкарба с содержанием основного вещества не менее 95 %

4.2.2 Хроматон N-AW-HMDS (или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы SE-30 или с 3 % неподвижной фазы OV-17

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

4.2.4 Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603, 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, х.ч., концентрированная, ГОСТ 3118

4.2.7 Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181

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

4.2.9 Водород газообразный, ГОСТ 3022 - 1 баллон
или см. п. 4.1.11

4.2.10 Воздух газообразный, ГОСТ 9-010 - 1 баллон

4.2.11 Уголь активный БАУ, ГОСТ 6217.

4.2.12 Стеклоткань или стекловата, ГОСТ 10146, промытая ацетоном и н-гексаном.

4.2.13 Вата медицинская, ГОСТ 5556, промытая н-гексаном.

4.2.14 Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

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 тиокарбаматов можно хранить не более 3 сут при температуре 5-7 °С. Перед проведением анализа пробы в этом случае подогревают до комнатной температуры.

Осушенные безводным сульфатом натрия экстракты (7.2) 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.

6.2 Приготовление стандартных растворов эптама, молината, триаллата, тиобенкарба

Стандартные растворы гербицидов готовят из стандартных образцов или препаратов гербицидов.

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

6.2.1 Основные стандартные растворы гербицидов

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

На аналитических весах отвешивают 0,025 г гербицида, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в небольшом количестве ацетона и доводят объём раствора до метки на колбе ацетоном спустя 2-3 ч после растворения навески. Полученному раствору приписывают концентрацию 250 $мкг/см^3$.

Процедура приготовления основного стандартного раствора одинакова для всех гербицидов.

Растворы хранят в холодильнике не более 6 мес.

6.2.2 Промежуточные стандартные растворы гербицидов

В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ отбирают пипеткой 2 $см^3$ основного стандартного раствора (6.2.1) и доводят объём раствора до метки на колбе ацетоном. Полученному промежуточному раствору приписывают концентрацию 20 $мкг/см^3$.

Процедура приготовления промежуточного стандартного раствора одинакова для всех гербицидов.

Растворы хранят в холодильнике не более 3 мес.

6.2.3 Рабочие стандартные растворы смеси гербицидов

Растворы смеси гербицидов, дозируемые в хроматограф, готовят из промежуточных и основных стандартных растворов в пробирках вместимостью 10 $см^3$ (4.1.17), отмеряя туда пипетками объёмы растворов, указанные в таблице 3. До объёма 10 $см^3$ смесь доводят ацетоном. Приписываемое каждому гербициду значение его концентрации в смеси указано в таблице 3.

Если нет необходимости определять все четыре гербицида, упомянутые в таблице 3, допустимо вводить в рабочий стандартный раствор смеси только те гербициды, которые подлежат определению.

Растворы хранят в холодильнике не более 1 мес.

Таблица 3 - Рабочие стандартные растворы смеси тиокарбаматов

Номер раствора	Состав раствора	Используемый раствор гербицида	Объем раствора, вносимый в пробирку вместимостью 10 $см^3$, $см^3$	Концентрация гербицида в смеси, $мкг/дм^3$
1	Эптам.	промежуточный	1,0	2
	Молинат	промежуточный	1,0	2
	Триаллат	промежуточный	1,0	2
	Тиобенкарб	промежуточный	1,5	3
2	Эптам.	промежуточный	2,0	4
	Молинат	промежуточный	2,0	4
	Триаллат	промежуточный	2,0	4
	Тиобенкарб	промежуточный	3,0	6
3	Эптам.	основной	0,4	10
	Молинат	основной	0,4	10
	Триаллат	основной	0,4	10
	Тиобенкарб	основной	0,6	15
4	Эптам.	основной	0,8	20
	Молинат	основной	0,8	20
	Триаллат	основной	0,8	20
	Тиобенкарб	основной	1,4	35
5	Эптам.	основной	2,0	50
	Молинат	основной	2,0	50
	Триаллат	основной	2,0	50
	Тиобенкарб	основной	3,0	75

6.3 Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную хроматографическую колонку внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м промывают последовательно ацетоном и н-гекса-ном, сушат при температуре 110-120 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой SE-30 или OV-17 (4.2.2).

Для заполнения хроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого ацетоном и н-гексаном 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.

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 250 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8-10 ч.

6.4 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с инструкцией по их эксплуатации. После кондиционирования колонки её подсоединяют также и к детектору, устанавливают расход газа-носителя (азота) через колонку 35-45 $см^3$/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 смеси тиокарбаматов (6.2.3) и проверяют эффективность разделения последних.

6.5 Приготовление фильтра для очистки воздуха

Используемый для упаривания экстрактов воздух (7.3) необходимо очищать, пропуская через фильтр с активным углем. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов (4.1.23). 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 $см^3$. 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 7.2-7.4.

Если на хроматограммах холостого опыта имеются пики, по временам удерживания совпадающие с пиками определяемых гербицидов, необходимо установить, какой из реактивов загрязнён и провести его очистку или заменить этим же реактивом, но из другой партии.

7.2 Извлечение гербицидов-тиокарбаматов

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 $см^3$ 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 (4.1.18). 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 (4.1.10). Если экстракт необходимо оставить на хранение, то фильтрат собирают в колбу с притёртой пробкой.

7.3 Концентрирование экстракта

К аппарату Кудерна-Даниша, содержащему полученный по 7.2 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 6.5). Аликвоту концентрата объёмом 4-5 $мм^3$ вводят в хроматограф для определения тиокарбаминовых гербицидов.

Если фильтрат гексанового экстракта собирали в колбу с притёртой пробкой (7.2), 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 (4.1.9) под струёй азота или воздуха при температуре водяной бани 45-5О °С или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 35 °С).

7.4 Хроматографирование экстракта

Хроматографирование концентрата экстракта, полученного по 7.3, осуществляют на хроматографе, подготовленном в соответствии с 6.4 и снабжённом колонкой с неподвижной фазой OV-17 или SE-30.

В испаритель хроматографа вводят 4-5 $мм^3$ стандартного раствора смеси, содержащего эптам, молинат, триаллат, тиобенкарб (6.2.3), и записывают хроматограмму. Устанавливают времена удерживания гербицидов по результатам 2-3 хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом определения после выхода хроматог рафа на рабочий режим.

Характерные хроматограммы стандартного раствора смеси гербицидов-тиокарбаматов представлены на рисунке 2.

Затем в испаритель хроматографа вводят аликвоту (4-5 $мм^3$) концентрата экстракта (7.3). Определяемые гербициды идентифицируют, сравнивая их времена удерживания на хроматограмме стандартного раствора смеси гербицидов с временами удерживания на хроматограммах проб.

Условия хроматографирования следует устанавливать свои для каждого конкретного хроматографа, исходя из приведённых ниже.

Хроматографирование смеси эптама, молината, триаллата и тиобенкарба осуществляют при программировании температуры колонки:

- температура испарителя - от 190 °С до 220 °С;
- начальная температура колонки - от 140 °С до 150 °С;
- продолжительность начальной изотермы - 1 мин;
- скорость подъёма температуры - от 20 до 25 град/мин;
- конечная температура колонки - от 230 °С до 250 °С;
- продолжительность конечной изотермы - до выхода всех веществ

Хроматографирование смесей эптама и молината или триаллата и тиобенкарба можно осуществлять в изотермическом режиме.

В случае смеси эптама и молината:

- температура испарителя - от 180 °С до 200 °С;
- температура колонки - от 160 °С до 170 °С.

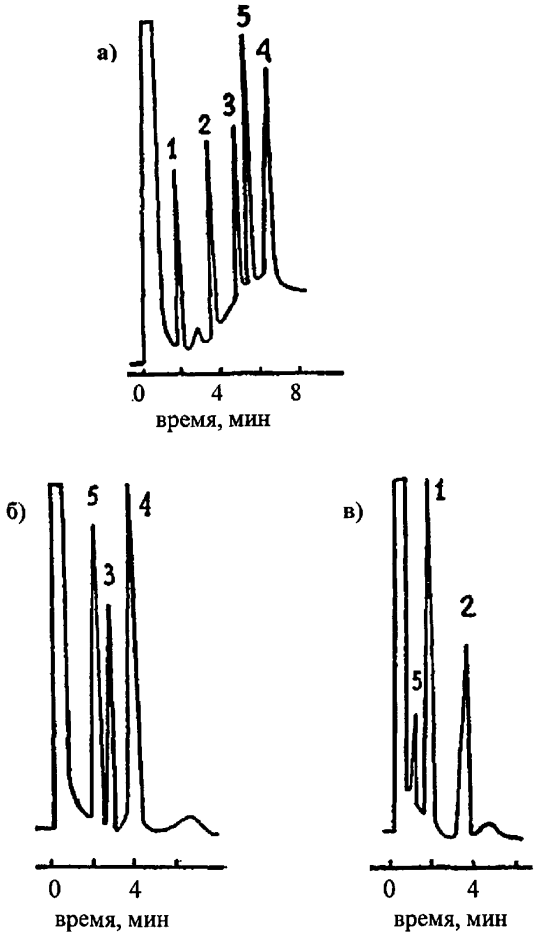
В случае смеси триаллата и тиобенкарба:

- температура испарителя - 230 °С до 240 °С;
- температура колонки - 215 °С до 225 °С.

Прочие условия хроматографирования одинаковы для всех случаев:

- температура детектора, солевого источника (генератора аэрозоля), расход азота на поддув детектора, соотношение расходов водорода и воздуха - в соответствии с руководством по эксплуатации используемого детектора;
- расход азота через колонку - от 30 до 50 $см^3$ /мин;
- скорость диаграммной ленты - 240 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе - в зависимости от определяемых концентраций;
- объёмы вводимых в хроматограф аликвот стандартного раствора и пробы должны быть одинаковы.

При хроматографировании проб следует стремиться к тому, чтобы концентрации определяемых гербицидов находились в пределах аттестованных диапазонов концентраций (таблица 2). Если содержание гербицидов в пробе превышает верхний предел измеряемых по методике диапазонов концентраций, то концентрат экстракта (7.3) разбавляют в соответствующее число раз н-гексаном.



а) - в режиме программирования температуры колонки;
б) и в - в изотермическом режиме при температуре колонки 220 °С и 165 °С, соответственно;
1 - эптам; 2 - молинат; 3 - триаллат; 4 - тиобенкарб;
5 - соэкстрагировавшиеся вещества

Рисунок 2 - Хроматограммы экстракта из природной воды

7.5 Определение коэффициентов пересчёта

В процессе проведения операций анализа проб воды (7.2-7.3) происходит некоторая потеря определяемых гербицидов. Поэтому, во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают содержание того или иного гербицида, введен коэффициент пересчёта K, учитывающий эту потерю (8.1). Величина потерь гербицидов при их определении зависит, главным образом, от применяемого оборудования для концентрирования экстрактов и типа анализируемой природной воды.

Для определения коэффициентов пересчёта в две делительные воронки вносят по 0,5 $дм^3$ природной воды данного типа. В одну из проб пипеткой вносят 1 $см^3$ стандартного раствора смеси гербицидов (6.2.3) и содержимое делительной воронки перемешивают встряхиванием. Затем обе пробы анализируют по 7.2-7.4, применяя то оборудование для концентрирования экстрактов, которое используется данной лабораторией, а также тот вариант хроматографирования (7.4), который применяется при анализе гербицидов-тиокарбаматов.

Пробы воды, как с добавками, так и без добавок, анализируют в 4-5 повторностях. Рассчитывают коэффициенты пересчёта каждого из гербицидов по формуле, приведённой в 8.2. С пробами воды другого типа определение коэффициентов пересчёта повторяют.

Ориентировочные величины коэффициента K, полученные при метрологической аттестации методики, составляют для: эптама - 1,21, молината - 1,21, триаллата - 1,14, тиобенкарба - 1,09.

7.6 Устранение мешающих влияний

Определению тиобенкарба могут мешать паратион-метил и карбофос. Однако сроки применения гербицидов-тиокарбаматов и фосфорорганических инсектицидов, в том числе паратион-метила и карбофоса, существенно разнятся по времени. При этом упомянутые фосфорорганические инсектициды нестойки в окружающей среде. Это значительно уменьшает вероятность присутствия в одной пробе воды тиобенкарба, паратион-метила, карбофоса.

8 Вычисление результатов измерений

8.1 Вычисление результатов измерений массовой концентрации тиокарбаматов

Расчёт содержания любого гербицида осуществляют по формуле:

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

где C_x - концентрация гербицида в анализируемой пробе, мкг/дм^3;

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

h_x - высота пика определяемого гербицида на хроматограмме пробы, мм;

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

V_1 - объем концентрата экстракта, подвергаемого хроматографированию, см^3;

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

K - коэффициент, учитывающий потери данного гербицида в процессе анализа.

Если та или иная часть аттестованного диапазона концентраций какого-либо гербицида (таблица 2) попадёт в диапазон нелинейного детектирования, то для этой части диапазона концентраций строят градуировочный график.

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

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

где Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации конкретного соединения (см. таблицу 2).

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

8.2 Вычисление коэффициентов пересчёта

Коэффициент пересчёта (К) того или иного гербицида вычисляют по формуле

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

где $C_д$ - добавка данного гербицида к пробе воды, мкг/дм^3;

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

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

Содержание того или иного гербицида в пробах воды с добавками и без добавок ($C_{пр}$ и C, соответственно) находят по формуле:

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

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 определяемого гербицида 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 конкретного гербицида в пробе. При отсутствии гербицида в пробе добавка должна быть равна удвоенной минимально определяемой концентрации. Пробу с добавкой анализируют одновременно с рабочими пробами.

Результат контроля признают удовлетворительным, если

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

Норматив контроля ($K_п$) рассчитывают по формуле

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

где Δ_c и $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$ - характеристики систематической и случайной составляющих погрешности измерения концентрации конкретного гербицида в пробе без добавки С (см. таблицу 2).

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

При превышении норматива повторяют измерения 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 гербицидов-тиокарбаматов 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 "Типовой инструкции по технике безопасности для гидрохимических лабораторий служб Роскомвода", М., 1995.

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 гербицидами-тиокарбаматами.

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

11 Требования к квалификации операторов

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

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 - 8 чел.-ч.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА РОССИИ ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ГУ ГХИ)

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 113
об аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации эптама, молината, триаллата, тиобенкарба в поверхностных водах суши газохроматографическим методом.

ОСНОВАНА на извлечении гербицидов из воды экстрагированием органическим растворителем (н-гексаном) и количественном их определении методом газожидкостной хроматографии с азотселективным (термоионным или термоаэрозольным) детектором.

Идентификацию определяемых гербицидов осуществляют по временам удерживания. Количественный расчёт содержания определяемых гербицидов проводят по высотам их хроматографических пиков на хроматограммах стандартного раствора и экстракта пробы воды.

РАЗРАБОТАНА Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ).

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.459-95.

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

АТТЕСТАЦИЯ проведена ГУ ГХИ на основании результатов экспериментальных исследований в 1991 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)

Гербицид	Диапазон измеряемых концентраций, С, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
		случайной, $\sigma(\overset{\circ}{\Delta})$	систематической Δ_c	
Эптам	4,0 - 100,0	0,2+0,086 ·С	0,1+0,069 ·С	0,4+0,17 ·С
Молинат	4,0 - 100,0	0,091 ·С	0,073·С	0,18·С
Триаллат	4,0 - 100,0	0,2+0,063·С	0,2+0,050·С	0,5+0,13·С
Тиобенкарб	6,0 - 150,0	0,8+0,052·С	0,7+0,042·С	1,6+0,10·С

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.459-95.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А. А. Назарова

gost.e-ecolog.ru