РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОПАНИЛА И ЕГО МЕТАБОЛИТА 3,4-ДИХЛОРАНИЛИНА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ ГАЗОХРОМАТОГРАФЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ростов-на-Дону
1995

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Гидрохимическим институтом

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 N 2.

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано Гидрохимическим институтом в 1995 г. N 68

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН в 1995 г. N 414

7 ВВЕДЕН ВЗАМЕН РД 52.24.68-88

© Росгидромет, ГУ ГХИ,
1995

Введение

Гербицид пропанил (ДПА, пропанид, рогью, суркопур) широко применяется в агрохимической практике для борьбы с сорной растительностью в посевах различных культур, что обуславливает его поступление в водные объекты с ливневым стоком с сельхозугодий и через атмосферу.

Пропанил включён в приоритетный перечень пестицидов, подлежащих контролю в поверхностных водах.

В окружающей среде пропанил малоустойчив и довольно быстро разлагается в почве и воде до 3,4-дихлоранилина (3,4-ДХА), который по сравнению с пропанилом обладает значительно большей токсичностью и стойкостью. Поэтому, наряду с определением содержания приоритетного гербицида пропанила, в ряде случаев целесообразен контроль содержания в природных водах также и 3,4-ДХА.

Предельно допустимые в поверхностных водах концентрации определяемых по настоящей методике веществ приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Предельно допустимые концентрации пропанила и 3,4-ДХА в поверхностных водах суши

Гербицид	ПДК, мкг/дм^3, для водоёмов	
	хозяйственно-питьевых	рыбохозяйственных
Пропанил	100	0,3
3,4-ДХА	50	1,0

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОПАНИЛА И ЕГО МЕТАБОЛИТА 3,4-ДИХЛОРАНИЛИНА 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 гербицида пропанила, а также его метаболита 3,4-дихлоранилина (3,4-ДХА), в пробах поверхностных вод суши в диапазоне 1,00-30,0 мкг/дм^3 для пропанила и 1,50-20,0 мкг/дм^3 для 3,4-ДХА. При анализе проб воды с массовой концентрацией определяемых веществ, 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 пропанила составляют 50% в диапазоне концентраций от 1 до 10 мкг/дм^3 и 25% в диапазоне концентраций свыше 10 до 100 мкг/дм^3.

Для 3,4-ДХА нормы погрешности при его определения в ГОСТ 27384 не установлены.

Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешностей и их составляющих приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Значения характеристик погрешности и её составляющих при доверительной вероятности P=0,95

Гербицид	Диапазон измеряемых концентраций, С, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
		случайной, $\sigma\left(\overset{*}{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
Пропанил	1,00 - 30,0	0,11+0,13 ·С	0,09+0,10 ·С	0,22+0,26 ·С
3,4-ДХА	1,50 - 20,0	0,22+0,17 ·С	0,12+0,014·С	0,44+0,34 ·С

При выполнении измерений массовой концентрации свыше 30,0 мкг/дм^3 для пропанила и свыше 20,0 мкг/дм^3 для 3,4-ДХА погрешности измерения не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 2 зависимостям.

3 Метод измерения

Определение основано на извлечении пропанила и 3,4-ДХА из предварительно очищенной н-гексаном пробы воды экстрагированием хлороформом. Содержащийся в экстракте 3,4-ДХА ацилируют трифторуксусным ангидридом или гептафторомасляным хлорангидридом до анилида 3,4-ДХА.

Количественное определение пропанила и анилида 3,4-ДХА выполняют методом газожидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов.

Идентификацию пропанила и анилида 3,4-ДХА осуществляют по их временам удерживания. Количественный расчёт содержания определяемых веществ проводят по высотам их хроматографических пиков на хроматограммах стандартного раствора и пробы.

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 детектором по захвату электронов - 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 Аппарат для встряхивания АВУ-6с или аналогичного типа - 1

4.1.10 Плитка электрическая с регулируемым нагревом - 1

4.1.11 Баня водяная любого типа - 1

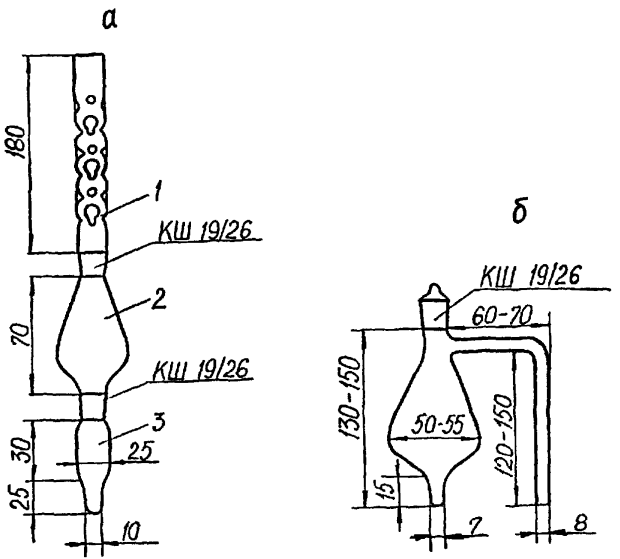
4.1.12 Испаритель ротационный ИР-1М, ТУ 25-11-917, - 1
или аппарат для концентрирования экстрактов (аппарат Кудерна-Даниша, см. рисунок 1а), - 4
или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 $см^3$, (см. рисунок 1б) - 4

4.1.13 Колонка хроматографическая стеклянная длиной 1,5-2 м с внутренним диаметром 3 мм - 1

4.1.14 Колбы мерные, ГОСТ 1770, вместимостью: 25 $см^3$ - 7
50 $см^3$ - 2
1000 $см^3$ - 3

4.1.15 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности, ГОСТ 29227, вместимостью: 1 $см^3$ - 4
2 $см^3$ - 4
5 $см^3$ - 2

4.1.16 Цилиндры мерные, ГОСТ 1770, вместимостью: 10 $см^3$ - 2
25 $см^3$ - 2
1000 $см^3$ - 1



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

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

4.1.18 Колбы конические с притёртыми пробками, ГОСТ 25336, вместимостью 100 $см^3$ - 4

4.1.19 Воронки делительные, ГОСТ 25336, вместимостью:

10-25 $см^3$ - 6

1,0 $дм^3$ - 4

4.1.20 Воронки лабораторные, ГОСТ 25336, диаметром 40-50 мм - 6

4.1.21 Стаканы химические, ГОСТ 25336, вместимостью:

50 $см^3$ - 2

1000 $см^3$ - 4

4.1.22 Колбы круглодонные с притёртой пробкой, ГОСТ 25336, вместимостью: 100 $см^3$ - 4

250 $см^3$ - 4

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 Стандартные образцы или препараты пропанила и 3,4-ДХА 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 SE-30 или 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 Хлороформ, ГОСТ 20015, очищенный, свежеперегнанный

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

4.2.7 Кислота серная концентрированная, х.ч., ГОСТ 4204

4.2.8 Гидрокарбонат натрия, х.ч. или ч.д.а, ГОСТ 4201

4.2.9 Изо-октан эталонный, ГОСТ 5-394

4.2.10 Дигидрофосфат калия, х.ч, ГОСТ 4198

4.2.11 Дигидрофосфат натрия, х.ч, ГОСТ 245

4.2.12 Ангидрид трифторуксусный, ч, ТУ 6-09-4135, или хлорангидрид гептафтор-масляной кислоты, ч, ТУ 6-09-40-257

4.2.13 Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181

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

4.2.15 Уголь активный БАУ, ГОСТ 6217

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

4.2.17 Вата медицинская, ГОСТ 5556, промытая хлороформом и ацетоном

4.2.18 Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

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 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 пропанила и 3,4-ДХА, анализируют в день отбора или консервируют добавкой концентрированной серной кислоты до величины pH 5 по универсальной индикаторной бумаге. Перед проведением анализа пробу нейтрализуют до величины pH 6-7 универсальной индикаторной бумаге 10 % раствором гидрокарбоната натрия.

Подкисленные пробы хранят при температуре 5-7 °С не более 1 мес. или при комнатной температуре до 10 сут.

Осушенные безводным сульфатом натрия экстракты (7.3) в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре 5-7 °С не более 15 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 Дигидрофосфат калия

Перед использованием реактив дважды перекристаллизовывают и сушат при температуре 120 °С до постоянной массы.

6.1.3 Дигидрофосфат натрия

Перед использованием реактив дважды перекристаллизовывают. При второй перекристаллизации температура раствора не должна превышать 90 °С. Перекристаллизованный препарат сушат при температуре 36 °С до постоянной массы (около 2 сут).

6.1.4 Буферный раствор

9,073 г полученного по 6.1.2 дигидрофосфата калия переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. После полного растворения доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой. Таким образом получают раствор 1.

В другую мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ вносят 11,866 г приготовленного по 6.1.3 дигидрофосфата натрия и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. После полного растворения доводят объём раствора до метки дистиллированной водой. Таким образом получают раствор 2.

В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ с помощью мерного цилиндра вносят 310 $см^3$ раствора 1 и доводят объём до метки на колбе раствором 2. Получают буферный раствор с pH 7. Раствор хранят при температуре 4 °С не более 3 мес.

6.1.5 Дистиллированная вода, очищенная н-гексаном

Получают, экстрагируя 1 $дм^3$ дистиллированной воды 10 $см^3$ н-гексана.

6.1.6 Гидрокарбонат натрия, 10 % водный раствор

Растворяют 20 г гидрокарбоната натрия в 180 $см^3$ дистиллированной воды. Полученный раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 15 $см^3$ хлороформа в течение 8-10 мин. После разделения слоёв слой хлороформа отбрасывают.

6.1.7 Сульфат натрия, насыщенный водный раствор

Растворяют 250 г безводного сульфата натрия в 1 $дм^3$ дистиллированной воды. После приготовления раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 25-30 $см^3$ хлороформа в течении 8-10 мин. После разделения слоёв слой хлороформа отбрасывают.

6.2 Приготовление стандартных растворов пропанила и 3,4-ДХА

Стандартные растворы пропанила и 3,4-ДХА готовят из стандартных образцов или препаратов пропанила и 3,4-ДХА.

В случае использования стандартных образцов пропанила и 3,4-ДХА производят разбавление исходных растворов в соответствии с инструкцией по их применению.

Стандартные растворы пропанила и 3,4-ДХА готовят, используя в качестве растворителей н-гексан и ацетон. Растворы в н-гексане используют для приготовления стандартных образцов сравнения при хроматографировании (7.6), растворы в ацетоне - в качестве добавок в пробы природной воды при определении коэффициентов пересчёта (7.7) и при внутрилабораторном контроле.

6.2.1 Основные стандартные растворы пропанила и 3,4-ДХА

Перед проведением операций по приготовлению растворов пропанила и 3,4-ДХА весовым методом необходимо препараты пропанила и 3,4-ДХА и растворители выдержать в течение двух часов в рабочем помещении.

Для приготовления основного раствора пропанила концентрацией 500 мкг/см^3 отвешивают на аналитических весах 0,025 г препарата пропанила, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 50 см^3, растворяют в небольшом количестве растворителя (н-гексан или ацетон) и доводят объём до метки на колбе тем же растворителем спустя 2 ч после растворения препарата. Полученному раствору приписывают концентрацию 500 мкг/см^3.

Основной стандартный раствор 3,4-ДХА готовят аналогичным образом.

Растворы хранят в холодильнике не более 6 мес.

6.2.2 Промежуточные стандартные растворы пропанила и 3,4-ДХА

В мерную колбу вместимостью 25 см^3 пипеткой вносят 2,5 см^3 основного стандартного раствора пропанила и доводят объём раствора до метки на колбе соответствующим растворителем (н-гексаном или ацетоном). Полученному раствору приписывают концентрацию 50 мкг/см^3.

Промежуточный стандартный раствор 3,4-ДХА готовят аналогичным образом.

Растворы хранят в холодильнике не более 3 мес.

6.2.3 Рабочие стандартные растворы смеси пропанила и 3,4-ДХА

Растворы смеси пропанила и 3,4-ДХА, предназначеные для приготовления стандартных образцов смеси пропанила и 3,4-ДХА, готовят из промежуточных и основных стандартных растворов, отмеряя объёмы растворов, указанные в таблице 3, пипетками в мерные колбы вместимостью 25 $см^3$. До объёма 25 $см^3$ растворы доводят соответствующим растворителем (н-гексан или ацетон). Приписываемое каждому раствору значение концентрации указано в таблице 3.

Растворы хранят в холодильнике не более 1 мес.

Если определять надо только один из компонентов, то в мерные колбы вносят соответствующий промежуточный или основной стандартный раствор только данного компонента и после доведения объёма до метки на колбе растворителем получают рабочий стандартный раствор только этого компонента.

Таблица 3 - Рабочие стандартные растворы смеси пропанила и 3,4-ДХА

Номер раствора	Состав раствора	Используемый раствор компонента	Объем раствора, вносимый в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, $см^3$	Концентрация компонента в смеси, $мкг/дм^3$
1	Пропанил	промежуточный	0,5	1,0
	3,4-ДХА	промежуточный	0,75	1,5
2	Пропанил	промежуточный	1,5	3,0
	3,4-ДХА	промежуточный	1,5	3,0
3	Пропанил	промежуточный	3,0	6,0
	3,4-ДХА	промежуточный	3,0	6,0
4	Пропанил	основной	0,5	10,0
	3,4-ДХА	основной	0,5	10,0
5	Пропанил	основной	1,5	30,0
	3,4-ДХА	основной	1,0	20,0

6.2.4 Стандартные образцы смеси пропанила и 3,4-ДХА

В качестве стандартных образцов смеси пропанила и 3,4-ДХА используют те или иные стандартные растворы смеси этих ве-

ществ в н-гексане (6.2.3) после ацилирования содержащегося в смеси 3,4-ДХА трифторуксусным ангидридом или хлорангидридом гептафтормасляной кислоты.

Для этого к 1 $см^3$ того или иного стандартного раствора, помещенного в пробирку с притёртой пробкой, добавляют 3-5 $см^3$ трифторуксусного ангидрида или хлорангидрида гептафтормасляной кислоты, перемешивают содержимое пробирки и оставляют на 3-4 мин. Затем в пробирку добавляют 1 $см^3$ дистиллированной воды, очищенной н-гексаном, смесь перемешивают и оставляют до полного разделения слоёв. После этого аликвоту стандартного образца объёмом 4-5 $см^3$ вводят в хроматограф. Аликвоту из пробирки отбирают таким образом, чтобы в микрошприц не попала вода.

Высота пика анилида 3,4-ДХА на хроматограмме стандартного образца соответствует концентрации 3,4-ДХА во взятом для ацилирования стандартном растворе (6.2.3, таблица 3).

Стандартные образцы смеси пропанила и анилида 3,4-ДХА хранят в холодильнике не более 7 сут.

Если предстоит определять только пропанил, то в качестве стандартного образца пропанила используют непосредственно соответствующий ему стандартный раствор без 3,4-ДХА (6.2.3), не проводя его ацилирование.

6.3 Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную хроматографическую колонку внутренним диаметром 3 мм и длиной 1,5-2 м промывают последовательно ацетоном и н-гексаном, сушат при температуре 110-120 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой SE-30 или OV-17.

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 промытой стеклоткани 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 40-50 $см^3$/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 температуры 230 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8-10 ч.

6.4 Подготовка хроматографа

Подготовку любого хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования колонки её подсоединяют также и к детектору, устанавливают расход газаносителя (азота) через колонку 35-45 $см^3$ /мин и проверяют герметичность соединений.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа (7.6). После выхода прибора на рабочий режимы вводят несколько раз по 4-5 $мм^3$ стандартных образцов (6.2.4) и проверяют эффективность разделения последних.

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 реактивов и материалов, используемых в анализе. Для выполнения холостого измерения берут 0,8 дм дистиллированной воды и обрабатывают её согласно 7.2-7.6.

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

7.2 Предварительное экстрагирование проб воды н-гексаном

Нефильтрованную пробу природной воды объёмом 0,8 $дм^3$ с помощью мерного цилиндра помещают в делительную воронку. Туда же вносят 5 $см^3$ н-гексана. Закрывают делительную воронку пробкой и встряхивают в течение 3-5 мин. После экстрагирования содержимому делительной воронки дают расслоиться в течение 15-30 мин. Затем водную фазу переносят в химический стакан, а гексановый экстракт отбрасывают.

7.3 Извлечение пропанила и 3,4-ДХА

Очищенную н-гексаном по 7.2 пробу воды из химического стакана переносят в чистую делительную воронку, добавляют 16 $см^3$ насыщенного раствора сульфата натрия (6.1.7), 8 $см^3$ буферного раствора (6.1.4), затем 20 $см^3$ хлороформа и экстрагируют пробу воды энергичным встряхиванием в течение 7-10 мин. вручную или 25-30 мин. на аппарате для встряхивания.

После полного разделения слоёв хлороформный экстракт переносят в коническую колбу (4.1.18), а к пробе воды добавляют еще 20 $см^3$ хлороформа и повторяют экстрагирование. Второй хлороформный экстракт объединяют с первым экстрактом.

Объединённый хлороформный экстракт фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенного в количестве 7-10 г в химическую воронку на подложку из обезжиренной ваты. Перед фильтрованием слой сульфата натрия смачивают хлороформом. Колбу, в которой находился экстракт, обмывают изнутри дважды хлороформом объёмами по 3-5 $см^3$. Промывные порции хлороформа фильтруют через тот же слой сульфата натрия, который затем промывают 5-7 $см^3$ хлороформа.

Весь фильтрат собирают в аппарат Кудерна-Даниша (4.1.12). Если экстракт необходимо оставить на хранение, то фильтрат собирают в колбу с притертой пробкой (4.1.18).

7.4 Концентрирование экстракта

К хлороформному экстракту, полученному по 7.3 и содержащемуся в аппарате Кудерна-Даниша, пипеткой добавляют 1 $см^3$ изооктана. Затем к аппарату 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, 1 $см^3$. Удаление растворителя длится 20-30 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе. Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают 2-3 $см^3$ н-гексана и отсоединяют пробирку с концентратом.

После отсоединения пробирки её содержимое переносят в градуированную пробирку с притёртой пробкой. Пробирку аппарата, в которой находился концентрат, дважды обмывают внутри н-гексаном объёмами по 0,5-1,0 $см^3$, объединяя промывные порции н-гексана с концентратом экстракта в градуированной пробирке. Содержимое пробирки концентрируют до объёма 1 $см^3$ струёй азота или воздуха (воздух подают микрокомпрессором через фильтр с активным углем) на водяной бане при температуре около 55 °С и затем проводят ацилирование (7.5).

Вместо аппарата Кудерна-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом (4.1.12) на водяной

бане с температурой около 60 °С под струей воздуха или азота или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 35 °С).

Если фильтрат хлороформного экстракта собирали в колбу с притёртой пробкой (7.3), то после перенесения содержимого колбы в аппарат Кудерна-Даниша колбу ополаскивают дважды хлороформом объёмами по 3-4 $см^3$, промывные порции хлороформа также помещают в аппарат Кудерна-Даниша и осуществляют концентрирование.

7.5 Ацилирование 3,4-ДХА

В градуированную пробирку с концентратом, полученным по 7.4, с помощью микрошприца добавляют 3 $мм^3$ трифторуксусного ангидрида или хлорангидрида гептафтормасляной кислоты, содержимое пробирки перемешивают и оставляют на 3-4 мин. Затем добавляют 1 $см^3$ очищенной н-гексаном дистиллированной воды, смесь перемешивают и переносят в делительную воронку вместимостью 10-25 $см^3$. Пробирку ополаскивают н-гексаном объёмом 0,5 $см^3$ и промывную порцию н-гексана вносят в ту же делительную воронку.

После разделения слоев водную фазу отбрасывают, а гексановый слой фильтруют в градуированную пробирку через слой безводного сульфата натрия, помещенного в количестве 2-3 г в химическую воронку на подложку из обезжиренной медицинской ваты и смоченного н-гексаном.

Делительную воронку промывают н-гексаном объемом 2-3 $см^3$ и пропускают промывную порцию н-гексана через тот же слой безводного сульфата натрия. Упаривают экстракт под струей азота или воздуха до объема 1 $см^3$ и аликвоту объемом 4-5 $мм^3$ вводят в хроматограф.

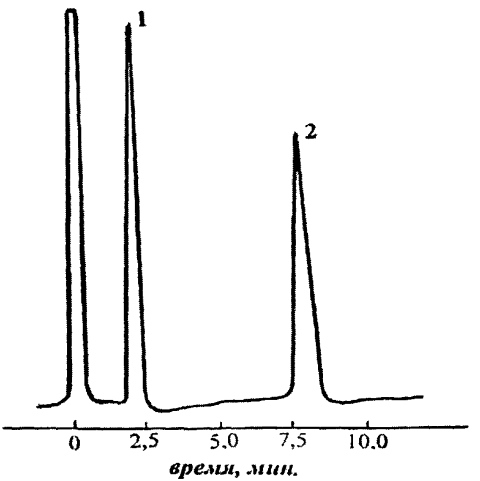
Если определять 3,4-ДХА нет необходимости, то ацилирование экстракта не проводят. В этом случае в хроматограф вводят аликвоту концентрата экстракта, полученного по 7.4.

7.6 Хроматографирование

Хроматографирование концентрата экстракта, полученного по 7.5, осуществляют на хроматографе, подготовленном в соответствии с 6.4.

В испаритель хроматографа вводят 4-5 мм^3 стандартного образца, приготовленного по 6.2.4, и записывают хроматограмму. Устанавливают времена удерживания определяемых компонентов по результатам 2-3 хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом определения после выхода хроматографа на рабочий режим.

Характерная хроматограмма стандартного образца, содержащего пропанил и анилид 3,4-ДХА, представлена на рисунке 2.



1 - анилид 3,4-ДХА; 2 - пропанил

Рисунок 2 - Хроматограмма стандартного образца

Затем в испаритель хроматографа вводят аликвоту (4-5 мм^3) концентрата (7.5). Пропанил и 3,4-ДХА идентифицируют, сравнивая их времена удерживания на хроматограмме стандартного образца с временами удерживания соответствующих пиков, установленными при хроматографировании пробы.

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

- температура испарителя - 210-230 °С;
- температура колоноки - 180-200 °С;
- температура детектора - не менее, чем на 50 °С выше температуры колонки;
- расход азота через колонку - 30-40 $см^3$ /мин;
- расход азота на поддув детектора - в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого детектора;
- скорость диаграммной ленты - 240 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе - в зависимости от определяемых концентраций;
- объёмы вводимых в хроматограф аликвот стандартного образца и пробы должны быть одинаковы.

При хроматографировании проб следует стремиться к тому, чтобы концентрации определяемых компонентов находились в пределах аттестованных диапазонов концентраций (таблица 2). Если содержание пропанила и 3,4-ДХА в пробе превышает верхний предел измеряемого по методике диапазона концентраций, то концентрат экстракта, подвергаемый хроматографированию (7.5), разбавляют н-гексаном или изо-октаном в соответствующее число раз.

7.7 Определение коэффициентов пересчёта

В процессе проведения операций анализа проб воды (7.2-7.5) происходит некоторая потеря определяемых веществ. Поэтому, во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают содержание того или иного компонента, введен коэффициент пересчёта К, учитывающий эту потерю (8.1). Величина потерь определяемых веществ 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 0,8 $дм^3$ природной воды данного типа. В одну из проб пипеткой добавляют 0,8 $см^3$ стандартного раствора смеси пропанила и 3,4-ДХА в ацетоне (6.2.3) и содержимое делительной воронки с этой пробой перемешивают встряхиванием. Затем обе про-

бы анализируют по 7.2-7.5, применяя то оборудование для концентрирования экстрактов, которое используется данной лабораторией.

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 K, полученные при метрологической аттестации методики, составляют для пропанила и 3,4-ДХА, соответственно, 1,16 и 1,72.

7.8 Устранение мешающих влияний

Мешающие влияния до приемлемого при анализе пропанила и 3,4-ДХА уровня устраняются операцией предварительного экстрагирования пробы воды н-гексаном по 7.2.

8 Вычисление результатов измерений

8.1 Вычисление результатов измерений массовой концентрации пропанила и 3,4-ДХА

Расчёт содержания пропанила или 3,4-ДХА осуществляют по формуле:

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

где C_x - концентрация определяемого вещества в анализируемой пробе воды, мкг/дм^3;

C_{cm} - концентрация определяемого вещества в стандартном растворе, взятом для ацилирования (6.2.3), мкг/см^3 ;

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

V_1 - объем концентрата экстракта (7.5), подвергаемого хроматографированию,, см ^{3};

K - коэффициент, учитывающий потери данного вещества в процессе анализа;

h_{cm} - высота пика определяемого вещества на хроматограмме стандартного образца, мм;

V_2 - объём пробы воды, взятый для анализа, дм^3.

Если та или иная часть аттестованного диапазона концентраций пропанила или 3,4-ДХА (таблица 2) попадёт в диапазон нелинейного детектирования, то для этой части диапазона 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 конкретного соединения (таблица 2).

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

8.2 Вычисление коэффициентов пересчёта

Коэффициент пересчёта (К) пропанила или 3,4-ДХА вычисляют по формуле:

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

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

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

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

Содержание пропанила или 3,4-ДХА в пробах воды с добавками и без добавок ($C_{пр}$ и С, соответственно) находят по формуле:

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

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 (C) и в пробе с известной добавкой ($C_{пр}$).

Добавка $C_д$ к пробе должна составлять не более 100 % от содержания конкретного вещества в пробе. При отсутствии вещества 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:

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

где Δ_c и $2{,}77\ \sigma(\dot{\Delta})$ - характеристики систематической и случайной составляющих погрешности измерения концентрации конкретного вещества в пробе без добавки С (таблица 2).

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

При превышении норматива повторяют определение с использованием другой пробы. При повторном превышении норматива выяс-

няют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

10 Требования безопасности

10.1 При выполнении измерений массовой концентрации пропанила и 3,4-ДХА 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 1, 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 пропанилом и 3,4-ДХА.

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

11 Требования к квалификации операторов

Анализ проб на содержание пропанила и 3,4-ДХА 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 4 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 - 7 чел.-ч.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА РОССИИ
ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 68
об аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации пропанила и его метаболита 3,4-дихлоранилина в поверхностных водах суши газохроматографическим методом.

ОСНОВАНА на извлечении пропанила и 3,4-ДХА из предварительно очищенной н-гексаном пробы воды экстрагированием хлороформом. Содержащийся в экстракте 3,4-ДХА ацилируют трифторуксусным ангидридом или гептафтормасляным хлорангидридом до анилида 3,4-ДХА. Количественное определение пропанила и анилида 3,4-ДХА выполняют методом газожидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов.

Идентификацию пропанила и анилида 3,4-ДХА осуществляют по их временам удерживания. Количественный расчёт содержания определяемых веществ проводят по высотам их хроматографических пиков на хроматограммах стандартного раствора и пробы.

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.414-95.

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

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом совместно с САНИИ на основании результатов экспериментальных исследований в 1988 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 при доверительной вероятности Р=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	
Пропанил	1,00 - 30,0	0,11+0,13 ·С	0,09+0,10 ·С	0,22+0,26 ·С
3,4-ДХА	1,50 - 20,0	0,22+0,17 ·С	0,12+0,014·С	0,44+0,34 ·С

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.414-95.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог ГХИ А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru