РД 52.24.413-95

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ДАЛАПОН-НАТРИЯ И ТЦА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ 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 67

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН в 1995 г. N 413

7 ВВЕДЕН ВЗАМЕН РД 52.24.67-88

Введение

Гербициды далапон-натрий (аграпон, далапон, пропинат, радопон)и ТЦА (аграмон, трихлорацетат натрия, ТХА, ТХАН) широко применяются в агрохимической практике для борьбы с сорной растительностью в посевах различных культур, что обуславливает их поступление в водные объекты с ливневым стоком с сельхозугодий и через атмосферу. Во многих случаях далапон-натрий и ТЦА непосредственно вносят в водные объекты для уничтожения сорняков на мелиоративных системах и открытых каналах коллекторно-дренажной сети.

Гербициды далапон-натрия и ТЦА сравнительно малотоксичны и обладают способностью быстро (в течение нескольких суток) гидролизоваться в природных водах. Однако из-за масштабов применения эти гербициды включены в приоритетный перечень пестицидов, подлежащих контролю в поверхностных водах.

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

Таблица 1 - Предельно допустимые концентрации далапон-натрия и ТЦА в поверхностных водах

Гербицид	ПДК, мг/дм^3, для водоёмов	
	хозяйственно-питьевых	рыбохозяйственных
Далапон-натрий	0,04	3,0
ТЦА	5,0	0,035

РД 52.24.413-95

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ДАЛАПОН-НАТРИЯ И ТЦА 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 далапон-натрия и ТЦА в пробах поверхностных вод суши в диапазоне 0,020-1,00 мг/дм^3, как для далапон-натрия, так и для ТЦА.

При анализе проб воды с массовой концентрацией определяемых гербицидов, превышающей верхний предел указанных выше диапазонов, необходимо разбавление экстракта, подлежащего хроматографированию.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

В соответствии с ГОСТ 27384 нормы погрешности при выполнении измерений далапон-натрия составляют 50 % в диапазоне концентраций от 0,02 до 0,1 мг/дм^3 и 25 % в диапазоне концентраций свыше 0,1 мг/дм^3.

Для ТЦА нормы погрешности при его определения в ГОСТ 27384 не установлены.

Установленные для настоящей методики значения погрешностей приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Значения характеристик погрешности и её составляющих при определении далапон-натрия и ТЦА (P=0,95)

Гербицид	Диапазон измеряемых концентраций, С, мг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мг/дм^3		Характеристика погрешности, мг/дм^3, Δ
		случайной, $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
Далапон--натрий	0,020-1,00	0,001+0,12	0,001+0,10	0,003+0,24
ТЦА	0,020-1,00	0,002+0,13	0,002+0,10	0,005+0,26

При выполнении измерений массовой концентрации далапон-натрия и ТЦА свыше 1,00 мг/дм^3 погрешности измерения для соответствующих гербицидов не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 2 зависимостям.

3 Метод измерения

Определение основано на извлечении гербицидов из воды их концентрированием на ионообменной колонке, из которой их затем элюируют насыщенным раствором бутилового спирта в растворе хлорида натрия.

Содержащиеся в элюате гербициды этерифицируют бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты. Образовавшиеся бутиловые эфиры α, α-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот извлекают из реакционной смеси н-гексаном и количественно определяют методом газожидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов.

Идентификацию определяемых гербицидов осуществляют по временам удерживания.

Количественный расчёт содержания определяемых гербицидов 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 Секундомер, 2 класс точности, ГОСТ 5072 - 1

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

4.1.6 Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа - 1

4.1.7 Шкаф сушильный любого типа - 1

4.1.8 Микрокомпрессор аквариумный любого типа - 1

4.1.9 Насос вакуумный ВН-494 или аналогичного типа - 1

4.1.10 Штатив лабораторный, ТУ 64-1-707 - 4

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

4.1.12 Колбы мерные, ГОСТ 1770, вместимостью:

25 $см^3$ - 2
50 $см^3$ - 7
1000 $см^3$ - 3

4.1.13 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности, ГОСТ 29227, вместимостью:

1 $см^3$ - 4
2 $см^3$ - 4
5 $см^3$ - 5
10 $см^3$ - 4

4.1.14 Цилиндры мерные, ГОСТ 1770, вместимостью:

50 см^3 - 4
100 см^3 - 4
1000 см^3 - 1

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

4.1.16 Колбы конические с притёртыми пробками, ГОСТ 25336, вместимостью:

25 см^3 -10
50 см^3 -10
100 см^3 - 4

4.1.17 Воронки делительные, ГОСТ 25336, вместимостью:

25 см^3 - 8
50 см^3 - 8
1000 см^3 - 1

4.1.18 Воронки лабораторные, ГОСТ 25336, диаметром

40-50 мм - 4
100 мм - 1

4.1.19 Стаканы химические, ГОСТ 25336, вместимостью

1-2 дм^3 - 6

4.1.20 Колонки для жидкостной хроматографии диаметром 40-50 мм и высотой 600 мм с пористым стеклянным фильтром и краном - 5

4.1.21 Эксикатор, ГОСТ 25336 - 1

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

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Стандартный образец или препарат далапон-натрия с содержанием основного вещества не ниже 95 % или кислота α, α-дихлорпропионовая, ч., ТУ 6-09-14-1433

4.2.2 Стандартный образец или препарат ТЦА с содержанием основного вещества не ниже 95 % или кислота трихлоруксусная, ч., ТУ 6-09-1926.

4.2.3 Хроматрон N-ДМСS (N-AW-HMДS) (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесённой неподвижной фазы SE-30 или ХЕ-60 или с 3 % неподвижной фазы OV-17

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

4.2.5 Ацетон, ч., ГОСТ 2603

4.2.6 Спирт бутиловый, ч.д.а., ГОСТ 6006

4.2.7 Хлороформ, ГОСТ 20015, очищенный, свежеперегнанный

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

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

4.2.10 Хлорид натрия, ч.д.а., ГОСТ 4233

4.2.11 Гидроксид натрия , х.ч., ГОСТ 4328

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

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

4.2.14 Анионит АВ-16ГС, ч., ТУ 6-09-10-872, или другой высокоосновный анионит

4.2.15 Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181

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

4.2.17 Уголь активный БАУ, ГОСТ 6217

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

4.2.19 Вата медицинская, ГОСТ 5556, промытая хлорофомом и ацетоном

4.2.20 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 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 гербицидов далапон-натрия и ТЦА 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 по универсальной индикаторной бумаге 10 % раствором гидрокарбоната натрия.

Подкисленные пробы хранят при комнатной температуре до 12 сут.

Осушенные безводным сульфатом натрия гексановые экстракты (7.4) в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре 5-7 °С не более 30 сут.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Приготовление растворов и реактивов

6.1.1 Натрий сернокислый 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 Сульфт натрия, 10 % водный раствор

Растворяют 22 г безводного сульфата натрия в 200 $см^3$ дистиллированной воды. После приготовления раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 10 $см^3$ н-гексана в течение 5 мин. Гексановый слой отбрасывают.

6.1.3 Хлорид натрия, насыщенный водный раствор

Растворяют 360 г хлорида натрия в 1 дм дистиллированной воды. После приготовления раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 25 $см^3$ хлороформа в течение 10 мин. Хлороформный слой отбрасывают.

6.1.4 Хлорид натрия, водный раствор 2 моль/$дм^3$

117 г хлорида натрия растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до 1 $дм^3$.

После приготовления раствор очищают хлороформом, как изложено в 6.1.3.

6.1.5 Хлорид натрия, водный раствор 2 моль/дм^3, насыщенный бутанолом

В делительной воронке вместимостью 1 дм^3 встряхивают 1 дм^3 раствора хлорида натрия 2 моль/дм^3 (6.1.4) с 80 см^3 бутанола в течение 5 мин. Бутанольный слой отбрасывают.

6.1.6 Гидроксид натрия, водный раствор 2 моль/дм^3

80 г гидроксида натрия растворяют в дистиллированной воде и доводят объём раствора до 1 дм^3.

6.1.7 Кислота соляная, водный раствор 2 моль/дм^3

Разбавляют 204 см концентрированной соляной кислоты дистиллированной водой, доводя объём раствора до 1 дм^3.

6.1.8 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 течении 8-10 мин. После разделения слоёв слой хлороформа отбрасывают.

6.1.9 Дистиллированная вода, очищенная н-гексаном

К 1 дм^3 дистиллированной воды, помещенной в делительную воронку, добавляют 10 см^3 н-гексана и смесь встряхивают в течении 3 мин. После полного разделения слоёв водный слой используют для приготовления стандартных растворов гербицидов, а гексановый слой отбрасывают.

6.2 Приготовление стандартных растворов далапон-натрия и ТЦА

Стандартные растворы далапон-натрия и ТЦА готовят из стандартных образцов или препаратов далапон-натрия и ТЦА, или α, α--дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот.

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

6.2.1 Основной стандартный раствор смеси далапон-натрия и ТЦА

Перед проведением операций по приготовлению растворов смеси далапон-натрия и ТЦА весовым методом необходимо препараты и бутиловый спирт выдержать в течение двух часов в рабочем помещении.

Отвешивают на аналитических весах 0,025 г препарата далапон-натрия или α, α -дихлорпропионовой кислоты (4.2.1). Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ и растворяют в небольшом количестве бутилового спирта.

Отвешивают на аналитических весах 0,025 г препарата ТЦА или трихлоруксусной кислоты (4.2.2) и количественно переносят навеску в ту же мерную колбу, в которую ранее уже была внесена навеска далапон-натрия или α, α -дихлорпропионовой кислоты. После полного растворения навесок доводят объём раствора до метки на колбе бутиловым спиртом.

Полученному раствору приписывают концентрацию 1 $мг/см^3$ как для далапон-натрия, так и для ТЦА.

Основной стандартный раствор смеси далапон-натрия и ТЦА хранят в холодильнике не более 3 мес.

6.2.2 Промежуточный стандартный раствор смеси далапон-натрия и ТЦА

В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ пипеткой отбирают 2,5 $см^3$ основного стандартного раствора смеси далапон-натрия и ТЦА и доводят объём до метки на колбе бутиловым спиртом.

Полученному раствору приписывают концентрацию 100 $мкг/см^3$ как для далапон-натрия, так и для ТЦА.

Промежуточный стандартный раствор смеси далапон-натрия и ТЦА хранят в холодильнике не более 2 мес.

6.2.3 Рабочие стандартные растворы смеси далапон-натрия и ТЦА

Рабочие стандартные растворы смеси далапон-натрия и ТЦА, предназначенные для приготовления стандартных образцов бутиловых эфиров определяемых компонентов, готовят из промежуточного и основного растворов, отмеряя пипетками объёмы растворов, указанные в таблице 3, в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$. До объёма 50 $см^3$ смесь доводят дистиллированной водой, очищенной н-гексаном. Приписываемые каждому гербициду значения его концентраций в смеси указаны в таблице 3. Рабочие стандартные растворы смеси далапон-натрия и ТЦА хранят в холодильнике не более 10 сут.

Таблица 3 - Рабочие стандартные растворы смеси далапон-натрия и ТЦА

Номер раствора	Используемый раствор гербицида	Объем раствора, вносимый в пробирку вместимостью 50 $см^3$, $см^3$	Содержание каждого из гербицидов в смеси, $мкг/см^3$
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

6.2.4 Стандартные образцы смеси бутиловых эфиров далапон-натрия и ТЦА

Стандартные образцы смеси бутиловых эфиров далапон-натрия и ТЦА готовят из стандартных растворов смеси далапон-натрия (или α, α -дихлорпропионовой кислоты) и ТЦА (или трихлоруксусной кислоты) (см.6.2.3). Для этого в коническую колбу с притёртой пробкой вместимостью 50 $см^3$ пипеткой вносят 5 $см^3$ того или иного стандартного раствора смеси гербицидов и далее осуществляют операции по 7.3-7.4.

Полученные гексановые экстракты используют в качестве стандартных образцов бутиловых эфиров гербицидов.

Высоты пиков на хроматограммах полученных таким образом бутиловых эфиров α, α -дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот соответствуют концентрациям взятых для этерификации далапон-натрия (или α, α -дихлорпропионовой кислоты) и ТЦА (или трихлоруксусной кислоты).

Стандартные образцы смеси бутиловых эфиров α, α - дихлорпропионовой и трихлор-уксусной кислот хранят в холодильнике не более 5 сут.

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, OV-17 или XE-60.

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 газа-носителя (азота) через колонку 35-45 $см^3$ /мин и проверяют герметичность соединений.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа (7.5). 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 Подготовка анионита

Выделенную путём отсева фракцию анионита (4.2.14) зернением 0,5-1,0 мм переносят в химический стакан, заливают пятикратным (по объёму) количеством насыщенного раствора хлорида натрия (6.1.3) и оставляют на сутки для набухания.

После этого жидкость декантируют, заливают анионит пятикратным количеством раствора соляной кислоты (6.1.7) и оставляют на 2-3 ч. Обработку анионита свежими порциями раствора соляной кислоты повторяют до тех пор, пока последняя не перестанет окрашиваться.

Затем анионит обильно промывают дистиллированной водой, после чего заливают раствором гидроксида натрия (6.1.6), оставляют на 2-3 ч, периодически перемешивая. Обработку анионита свежими порциями раствора гидроксида натрия повторяют до тех пор, пока жидкость не перестанет окрашиваться. Для удаления избытка щёлочи анионит промывают прокипячённой и охлажденной дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге.

Отмытый от щёлочи анионит переводят в Cl-форму. Для этого анионит заливают пятикратным количеством раствора хлорида натрия (6.1.4) и через 15-20 мин жидкость декантируют. Обработку анионита свежими порциями раствора хлорида натрия повторяют 3-4 раза.

Обработанный таким образом анионит фильтруют и сушат на воздухе, распределив слоем по плоской поверхности. Хранят анионит в склянке с притёртой пробкой. Перед использованием нужное количество анионита заливают пятикратным количеством раствора хлорида натрия 2 моль/дм^3 и оставляют на сутки для набухания. После этого заполняют анионитом аналитическую колонку (6.6).

6.6 Подготовка хроматографической колонки для концентрирования гербицидов

В хроматографическую колонку (4.1.20) помещают 10 г набухшего анионита (6.5). Для этого закреплённую на штативе колонку на одну треть заполняют раствором хлорида натрия 2 моль/дм^3, открывают кран, чтобы жидкость медленно вытекала из колонки, и через воронку вливают в колонку суспензию анионита в растворе хлорида натрия, периодически постукивая по стенкам колонки стеклянной палочкой с резиновым концом.

Необходимо следить, чтобы над слоем анионита всегда был слой раствора хлорида натрия, который сливают непосредственно перед вводом в колонку анализируемой пробы. Поверх слоя анионита в колонке кладут кружок фильтровальной бумаги.

6.7 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 (4.1.22). 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 с целью проверки чистоты реактивов и материалов, используемых в анализе. Его проводят перед анализом проб воды. Для выполнения холостого измерения 5 $см^3$ раствора хлорида натрия (6.1.5) обрабатывают согласно 7.3-7.5.

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 из пробы воды далапон-натрия и ТЦА

Пробу природной воды объёмом 1 $дм^3$ с помощью мерного цилиндра осторожно по палочке, чтобы не нарушить слой сорбента, вносят в аналитическую колонку с анионитом, подготовленную по 6.6. Открывают кран колонки и устанавливают скорость пропускания воды через колонку 15-20 $см^3$ /мин. Прошедшую через колонку воду отбрасывают, а сорбированные на анионите трихлорацетат- и дихлорпропионат-ионы элюируют из колонки раствором хлорида натрия, насыщенного бутанолом (6.1.5). Для этого в колонку осторожно по палочке вносят 40 $см^3$ элюента и устанавливают скорость элюирования 2-3 $см^3$ /мин. Элюат собирают в коническую колбу вместимостью 50-100 $см^3$ и замеряют его объем.

7.3 Этерификация далапон-натрия и ТЦА

Аликвоту элюата (7.2) объёмом 5 $см^3$ помещают в коническую колбу с притёртой пробкой вместимостью 50 $см^3$. К аликвоте добавляют 3 $см^3$ бутилового спирта. Затем осторожно по стенкам колбы при непрерывном помешивании приливают к пробе 10 $см^3$ концентрированной серной кислоты, закрывают колбу притёртой пробкой и оставляют на 30 мин, периодически помешивая содержимое колбы круговыми движениями. Дополнительного нагревания смеси не требуется, т.к. выделившейся при добавлении серной кислоты теплоты достаточно для осуществления реакции этерификации.

7.4 Извлечение бутиловых эфиров трихлоруксусной и α, α - дихлорпропионовой кислот

Колбу с реакционной смесью (7.3) охлаждают до комнатной температуры, добавляют в нее 5 $см^3$ н-гексана и осторожно перемешивают содержимое колбы круговыми движениями в течение 3 мин. Затем содержимое колбы переносят в делительную воронку вместимостью 25 или 50 $см^3$, закрывают воронку пробкой и встряхивают в течение 5 мин.

После полного разделения слоёв (через 5-7 мин) водно-кислотный слой сливают в ту же колбу, в которой находилась реакционная смесь, а гексановый экстракт переносят в другую делительную воронку вместимостью 25 $см^3$, куда предварительно внесены 5 $см^3$ 1О % раствора сульфата натрия (6.1.2).

Реакционную смесь из колбы вновь переносят в первую делительную воронку, добавляют туда 5 $см^3$ н-гексана и повторяют экстрагирование. Второй экстракт объединяют с первым во второй делительной воронке, закрывают последнюю пробкой и несильно встряхивают содержимое 10-15 раз. После полного разделения слоёв водный слой отбрасывают, а гексановый экстракт фильтруют через 2,0-2,5 г безводного сульфата натрия (6.1.1), помещенного в воронку диаметром 40-50 мм на подложку из ваты, промытой н-гексаном. Делительную воронку ополаскивают внутри 2 раза н-гексаном объёмами по 1 $см^3$, пропуская промывные порции н-гексана через тот же слой безводного сульфата натрия, который затем дополнительно промывают 1,0-1,5 см н-гексана. Весь фильтрат собирают в градуированную пробирку с притёртой пробкой номинальной вместимостью 10 $см^3$.

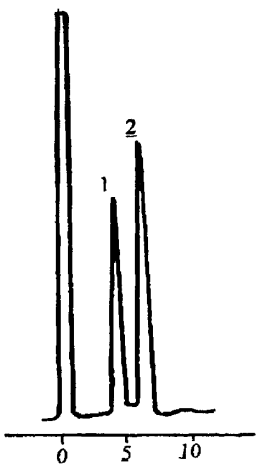
Осушенный фильтрат концентрируют до объёма 5 $см^3$ под струёй азота или воздуха (воздух предварительно пропускают через фильтр, приготовленный по 6.7) при комнатной температуре.

7.5 Хроматографирование

Хроматографирование гексанового экстракта, полученного по 7.4, осуществляют на хроматографе, подготовленном в соответствии с 6.4.

Для этого в испаритель хроматографа вводят 3-5 $мм^3$ того или иного стандартного образца смеси бутиловых эфиров определяемых гербицидов, 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 бутиловые эфиры α,α-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот, представлена на рисунке 1.



1 - бутиловый эфир α,α -дихлорпропионовой кислоты
2 - бутиловый эфир трихлоруксусной кислоты

Рисунок 1 - Хроматограмма стандартного образца

Затем в испаритель хроматографа вводят 3-5 мм^3 гексанового экстракта, полученного при анализе пробы воды (7.4). Далапон-натрий и ТЦА идентифицируют, сравнивая времена удерживания их бутиловых эфиров на хроматограмме стандартного образца с временами удерживания пиков на хроматограммах проб.

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

-температура испарителя - 135-145 °С;
-температура колонки - 100-110 °С;
-температура детектора - 250-260 °С
-расход азота через колонку - 30-40 см^3 /мин;
-расход азота на поддув детектора - в соответствии с руководством по эксплуатации данного хроматографа;
-скорость диаграммной ленты - 240 мм/ч;
-рабочий предел измерений на усилителе - в зависимости от измеряемых концентраций;
- объемы 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 далапон-натрия и ТЦА в пробе превышает верхний предел измеряемого по методике диапазона концентраций, то гексановый экстракт (7.4) разбавляют н-гексаном в соответствующее число раз.

7.6 Определение коэффициентов пересчёта

В процессе проведения операций анализа проб воды (7.2-7.4) 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).

Для определения коэффициентов пересчёта в два химических стакана вносят по 1 дм^3 природной воды данного типа.

В одну из проб воды пипеткой добавляют определённый, указанный в таблице 4, объём промежуточного или основного стандартного раствора смеси далапон-натрия и ТЦА (6.2.2 или 6.2.1) и перемешивают. Затем обе пробы анализируют по 7.2-7.4, применяя то оборудование и реактивы, которые используются в данной лаборатории. Добавкой к природной воде различных объёмов стандартных растворов получают ряд аттестованных образцов смеси далапон-натрия и ТЦА (таблица 4), используемых для определения коэффициентов пересчёта, а также в целях внутреннего контроля.

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 далапон-натрия и ТЦА, соответственно, 1,20 и 1,18.

Таблица 4 - Аттестованные образцы смеси далапон-натрия и ТЦА в природной воде

Номер образца	Используемый раствор гербицида	Объем раствора, вносимый в 1 дм^3 природной воды, см^3	Содержание каждого из гербицидов в образце, мг/дм^3
1	промежуточный	0,2	0,02
2	промежуточный	0,4	0,04
3	промежуточный	1,0	0,10
4	основной	0,2	0,20
5	основной	0,4	0,40
6	основной	1,0	1,00

7.7 Устранение мешающих влияний

Существенного мешающего влияния на определение далапон-натрия и ТЦА по настоящей методике не выявлено.

8 Вычисление результатов измерений

8.1 Вычисление результатов измерений массовой концентрации далапон-натрия и ТЦА

Расчёт содержания далапон-натрия или ТЦА осуществляют по формуле:

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot h_x \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot K \cdot f}{h_{cn} \cdot V_3 \cdot V_4 \cdot 1000}, \qquad (1)$$

где C_x - массовая концентрация определяемого гербицида в анализируемой пробе, мг/дм^3;

C_{cm} - концентрация определяемого гербицида в стандартном растворе, (таблица 3), взятом для приготовления стандартного образца (6.2.4), мкг/см ^{3};

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

h_{cn} - высота пика бутилового эфира определяемого гербицида на хроматограмме стандартного раствора, мм;

V_1 - объём гексанового экстракта из пробы после его концентрирования (7.4), см ^{3};

V_2 - объём элюата после выхода из колонки, см^3;

V_3 - объём гексанового экстракта из стандартного раствора после концентрирования (6.2.4), см ^{3};

V_4 - объём пробы воды, взятый для анализа, дм^3;

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

f - коэффициент, учитывающий исходное вещество, используемое для приготовления стандартных растворов;

f = 1,161 при определении далапон-натрия, если стандартные растворы приготовлены на основе эфиры α,α-дихлорпропионовой кислоты;

f = 1,134 при определении ТЦА, если стандартные растворы приготовлены на основе трихлоруксусной кислоты;

f = 1, если стандартные растворы приготовлены на основе препаратов ТЦА и далапон-натрия.

Если та или иная часть аттестованного диапазона концентраций какого-либо гербицида (таблица 2) попадает в диапазон нелинейного детектирования, 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 определения 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) далапон-натрия или ТЦА вычисляют по формуле:

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

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

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

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

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

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot h_x \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot f}{h_{ст} \cdot V_3 \cdot V_4 \cdot 1000}, \qquad (4)$$

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 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:

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

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 конкретного гербицида 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 выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

10 Требования безопасности

10.1 При выполнении измерений массовой концентрации далапон-натрия и ТЦА 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 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 далапон-натрием и ТЦА.

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 далапон-натрия и ТЦА 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 анализ

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 - 6 чел.-ч.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА РОССИИ
ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 67
об аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации далапон-натрия и ТЦА в поверхностных водах суши газохроматографическим методом.

ОСНОВАНА на извлечении гербицидов из воды их концентрированием на ионообменной колонке, из которой их затем элюируют насыщенным раствором бутилового спирта в растворе хлорида натрия. Содержащиеся в элюате гербициды этерифицируют бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты. Образовавшиеся бутиловые эфиры 7а 0, 7а 0-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот извлекают из реакционной смеси н-гексаном и количественно определяют методом газожидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов.

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.413-95.

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 зкспертизы 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, мг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мг/дм^3		Характеристика погрешности, мг/дм^3, Δ
		случайной, $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
Далапон--натрий	0,020-1,00	0,001+0,12	0,001+0,10	0,003+0,24
ТЦА	0,020-1,00	0,002+0,13	0,002+0,10	0,005+0,26

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.413-95.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru