Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций гербицидов различных классов при совместном присутствии в воздушной среде и воде водоемов хроматографическими методами

Методические указания
МУК 4.1.3085—13

Издание официальное

Москва
2013

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций гербицидов различных классов при совместном присутствии в воздушной среде и воде водоемов хроматографическими методами

Методические указания
МУК 4.1.3085—13

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций гербицидов различных классов при совместном присутствии в воздушной среде и воде водоемов хроматографическими методами: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—40 с.

ISBN 978—5—7508—1262—2

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, В. Н. Волкова, М. В. Ларькина, М. В. Егорова, Л. В. Горячева, О. Е. Егорченкова, С. К. Рогачева, Л. П. Мухина, В. М. Волков).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 30 мая 2013 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 29 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Редактор Л. С. Кучурова
Технический редактор А. А. Григорьев

Подписано в печать 13.11.13

Формат 60×88/16 Печ. л. 2,5
Тираж 200 экз. Заказ 75

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован отделом издательского обеспечения Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а

Отделение реализации, тел./факс 8 (495) 952-50-89

© **Роспотребнадзор, 2013**
© **Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013**

Содержание

1. Метрологические характеристики 3
2. Метод измерений 13
3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы 14
4. Требования безопасности 21
5. Требования к квалификации оператора 21
6. Условия измерений 21
7. Подготовка к выполнению измерений 22
8. Отбор и хранение проб 29
9. Выполнение определения 31
10. Обработка результатов анализа 35
11. Оформление результатов 37
12. Контроль качества результатов измерений 37

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
29 июля 2013 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций гербицидов различных классов при совместном присутствии в воздушной среде и воде водоемов хроматографическими методами

Методические указания
МУК 4.1.3085—13

Свидетельство о метрологической аттестации
от 14.08.2012 № 0123.24.08.12

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения методов высокоэффективной жидкостной хроматографии для измерения концентраций биспирибака кислоты, имазапира, имазетапира, метсульфурон-метила, никосульфурона, пеноксулама, сульфометурон-метила, тифенсульфурон-метила, топрамезона и трифлуфульфурон-метила в воде в диапазоне 0,0005—0,005 мг/дм³, атмосферном воздухе – 0,0016—0,016 мг/м³; воздухе рабочей зоны – 0,25—2,5 мг/м³ и газожидкостной хроматографии для измерения концентраций 2,4-Д, МСРА (МЦПА), аминопиралида, ацетохлора, ацифлуорфена, бентазона, дикамбы, клопиралида и пиклорама в воде в диапазоне 0,0001—0,001 мг/дм³, атмосферном воздухе – 0,00008—0,0008 мг/м³, воздухе рабочей зоны – 0,1—1,0 мг/м³.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Характеристика веществ, основные физико-химические свойства представлены в табл. 1.

1. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и её составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности P = 0,95 не превышает значений, приведенных в табл. 2 (вода), 3 (атмосферный воздух), 4 (воздух рабочей зоны) для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Характеристика веществ, основные физико-химические свойства

Вещество, химическое наименование	Брутто-формула, молекул. масса	Температура плавления, °С	Давление паров, мПа (при t, °С)	Растворимость в воде, г/дм^3 (20—25 °С)
1	2	3	4	5
2,4-Д (2,4-дихлорфенокси)уксусная кислота	$C_8H_6C_{12}O_3$ 221,0	140	$1{,}86 \times 10^{-2}$ (25)	0,311 (pH 1); 20,031 (pH 5); 23,180 (pH 7); 34,196 (pH 9)
МСРА (4-хлор-2-метокси-фенокси)уксусная кислота	$C_9H_9ClO_3$ 200,6	119—120	$2{,}3 \times 10^{-2}$ (20) 0,4 (32)	0,395 (pH 1); 0,0262 (pH 5); 0,2739 (pH 7); 0,3201 (pH 9)
Аминопиралид 4-амино-3,6-дихлорпиридин-2-карбоновая кислота	$C_6H_4C_{12}N_2O_2$ 207,0	163,5— —165,5	$9{,}52 \times 10^{-6}$ (20)	2,48 (pH 2,35); 203—205 (pH 7—9)
Ацифлуорфен 5-(2-хлор-α,α,α-трифтор-*пара*-толилокси)-2-нитробензойная кислота	$C_{14}H_7ClF_3NO_5$ 361,7	142—160	< 0,01 (20)	6,081(pH 7); 6,071 (pH 9)
Ацетохлор 2-хлор-N-этоксиметил-6′-этилацето-*орто*-толуидид	$C_{15}H_{19}N_3O_4$ 269,8	10,6	$2{,}2 \times 10^{-2}$ (20)	0,223
Бентазон 3-изопропил-*1H*-бензотиадиазин-4(*3H*)-он, 2,2-диоксид	$C_{10}H_{12}N_2O_3S$ 240,3	139,4— —141	0,17 (20)	0,570 (pH 7)

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
Биспирибака кислота 2,6-бис[(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)окси] бензойная кислота	$C_{19}H_{18}N_4O_8$ 240,3	148—150	$6,47 \times 10^{-6}$ (20)	0,4
Дикамба 3,6-дихлор-2-метоксибензойная кислота	$C_8H_6C_{l2}O_3$ 221,0	114—116	$6,47 \times 10^{-6}$ (25)	6,1
Имазапир 2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)никотиновая кислота	$C_{13}H_{15}N_3O_3$ 261,3	169—173	< 0,013 (60)	11,3
Имазетапир (*RS*)-5-этил-2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)никотиновая кислота	$C_{15}H_{19}N_3O_3$ 289,3	169—173	< 0,013 (60)	1,4
Клопиралид 3,6-дихлорпиридин-2-карбоновая кислота	$C_6H_3Cl_2NO_2$ 190,0	151—152	1,33 (24)	118 (pH 5); 143 (pH 7); 157 (pH 9)
Метсульфурон-метил 2-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил-карбамоилсульфамоил)бензойная кислота	$C_{14}H_{15}N_5O_6S$ 381,4	158	$1,1 \times 10^{-7}$ (25)	0,55 (pH 5); 2,79 (pH 7); 213 (pH 9)

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
Никосульфурон 1-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-3-(3-диметил-карбамоил-2-пиридин-сульфонил)мочевина	$C_{15}H_{18}N_6O_6S$ 410,4	169—172	$< 8 \times 10^{-7}$ (25)	0,07
Пеноксулам 2-(2,2-дифторэтокси)-N-(5,8-диметокси[1,2,4]триазоло[1,5-*c*]пиримидин-2-ил)-6-(трифторметил)бензолсульфамид	$C_{16}H_{14}FN_5O_5S$ 483,37	212	$2,5 \times 10^{-11}$ (25)	0,408
Пиклорам 4-амино-3,5,6-трихлорпиридин-2-карбоновая кислота	$C_6H_4Cl_3N_2O_2$ 241,5	разлагается при 215 (без плавления)	8×10^{-11} (25)	0,56
Сульфометурон-метил 2-(4,6-диметилпиримидин-2-илкарбамоилсульфа-моил)бензойная кислота, метиловый эфир	$C_{15}H_{16}N_4O_5S_3$ 64,4	203—205	$7,3 \times 10^{-11}$ (25)	0,244 (pH 7)
Тифенсульфурон-метил 3-[(4-метокси-6-метил-1,3,5-тиразин-2-ил)карбамоилсуль-фамоил]тиофен-2-карбоновая кислота, метиловый эфир	$C_{12}H_{13}N_5O_6S_2$ 387,4	176	$7,5 \times 10^{-6}$ (25)	0,23 (pH 5); 6,27 (pH 7)

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
Трифлусульфурон-метил 2-[4-диметиламино-6-(2,2,2-трифторэтокси)-1,3,5-триазин-2-илкарбамоилсульфамоил]-*мета*-толуиловая кислота, метиловый эфир	$C_{17}H_{19}F_3N_6O_6S$ 492,4	160—163	6×10^{-7} (25)	0,001 (pH 3); 0,003 (pH 5); 0,110 (pH 7); 11,0 (pH 9)
Топрамезон (5-гидрокси-1-метил-1H-пиразол-4-ил)[3-(4,5-дигидроизоксазол-3-ил)-2-метил-4-метилсульфонилфенил]метанон	$C_{16}H_{17}N_3O_5S$ 363,39	221,6	$1,0 \times 10^{-7}$ (25)	100

Таблица 2

Метрологические параметры измерения концентраций веществ в воде

Вещество	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Показатель точности (граница относительной погрешности), δ, %, $P = 0,95$	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, %	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R ($P = 0,95$), %
1	2	3	4	5	6
2,4-Д	от 0,0001 до 0,001 вкл.	50	2,5	7	10
МСРА	от 0,0001 до 0,001 вкл.	50	1,8	5	7
Аминопиралид	от 0,0001 до 0,001 вкл.	50	1,8	5	7
Ацифлуорфен	от 0,0001 до 0,001 вкл.	50	2,3	6	8
Ацетохлор	от 0,0001 до 0,001 вкл.	50	2,0	6	8
Бентазон	от 0,0001 до 0,001 вкл.	50	3,3	9	13
Биспирибакакислота	от 0,0005 до 0,005 вкл.	50	2,2	6	8
Дикамба	от 0,0001 до 0,001 вкл.	50	2,0	6	8
Имазапир	от 0,0005 до 0,005 вкл.	50	2,0	6	8
Имазетапир	от 0,0005 до 0,005 вкл.	50	2,5	7	10
Клопиралид	от 0,0001 до 0,001 вкл.	50	3,0	6	8
Метсульфурон-метил	от 0,0005 до 0,005 вкл.	50	1,8	5	7
Никосульфурон	от 0,0005 до 0,005 вкл.	50	1,9	5	7

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6
Пеноксулам	от 0,0005 до 0,005 вкл.	50	2,1	6	8
Пиклорам	от 0,0001 до 0,001 вкл.	50	2,6	7	10
Сульфометурон-метил	от 0,0005 до 0,005 вкл.	50	1,9	5	7
Тифенсульфурон-метил	от 0,0005 до 0,005 вкл.	50	1,7	5	7
Трифлусульфурон-метил	от 0,0005 до 0,005 вкл.	50	2,9	8	11
Топрамезон	от 0,0005 до 0,005 вкл.	50	2,4	7	10

Таблица 3

Метрологические параметры измерения концентраций веществ в атмосферном воздухе

Вещество	Диапазон определяемых концентраций, мг/м^3	Показатель точности (граница относительной погрешности), δ, %, P = 0,95	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ, , %	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R (P = 0,95),%
1	2	3	4	5	6
2,4-Д	от 0,00008 до 0,0008 вкл.	19,4	2,5	7	10
МСРА	от 0,00008 до 0,0008 вкл.	18,8	1,8	5	7
Аминопиралид	от 0,00008 до 0,0008 вкл.	18,3	1,8	5	7

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6
Ацифлуорфен	от 0,00008 до 0,0008 вкл.	21,0	2,3	6	8
Ацетохлор	от 0,00008 до 0,0008 вкл.	17,6	2,0	6	8
Бентазон	от 0,00008 до 0,0008 вкл.	16,1	3,3	9	13
Биспирибака кислота	от 0,0016 до 0,016 вкл.	20,1	1,7	5	7
Дикамба	от 0,00008 до 0,0008 вкл.	18,3	2,0	6	8
Имазапир	от 0,0016 до 0,016 вкл.	18,8	1,8	5	7
Имазетапир	от 0,0016 до 0,016 вкл.	20,1	1,6	5	7
Клопиралид	от 0,00008 до 0,0008 вкл.	18,5	3,0	8	11
Метсульфурон-метил	от 0,0016 до 0,016 вкл.	20,6	1,8	5	7
Никосульфурон	от 0,0016 до 0,016 вкл.	20,4	1,7	5	7
Пеноксулам	от 0,0016 до 0,016 вкл.	20,1	2,0	6	8
Пиклорам	от 0,00008 до 0,0008 вкл.	17,7	2,6	7	10
Сульфометурон-метил	от 0,0016 до 0,016 вкл.	17,8	1,2	4	6
Тифенсульфурон-метил	от 0,0016 до 0,016 вкл.	19,48	1,7	5	7
Трифлусульфурон-метил	от 0,0016 до 0,016 вкл.	15,0	2,0	6	8
Тоцрамезон	от 0,0016 до 0,016 вкл.	16,2	1,5	4	6

Таблица 4

Метрологические параметры измерения концентраций веществ в воздухе рабочей зоны

Вещество	Диапазон определяемых концентраций, мг/м³	Показатель точности (граница относительной погрешности), δ, %, P = 0,95	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σr, %	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R (P = 0,95),%
1	2	3	4	5	6
2,4-Д	0,1—1,0	19,4	2,5	7	10
МСРА	0,1—1,0	18,8	1,8	5	7
Аминопиралид	0,1—1,0	18,3	1,8	5	7
Ацифлуорфен	0,1—1,0	21,0	2,3	6	8
Ацетохлор	0,1—1,0	17,6	2,0	6	8
Бентазон	0,1—1,0	16,1	3,3	9	13
Биспирибакакислота	0,25—2,5	20,1	1,7	5	7
Дикамба	0,1—1,0	18,3	2,0	6	8
Имазапир	0,25—2,5	15,8	1,8	5	7
Имазетапир	0,25—2,5	17,3	1,6	5	7
Клопиралид	0,1—1,0	18,5	3,0	8	11
Метсульфурон-метил	0,25—2,5	20,6	1,8	5	7

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6
Никосульфурон	0,25—2,5	20,4	1,7	5	7
Пеноксулам	0,25—2,5	20,1	2,0	6	8
Пиклорам	0,1—1,0	17,7	2,6	7	10
Сульфометурон-метил	0,25—2,5	17,8	1,2	4	6
Тифенсульфурон-метил	0,25—2,5	19,48	1,7	5	7
Трифлусульфурон-метил	0,25—2,5	15,0	2,0	6	8
Топрамезон	0,25—2,5	16,2	1,5	4	6

2. Метод измерений

Метод основан на определении биспирибака кислоты, имазапира, имазетапира, метсульфурон-метила, никосульфурона, пеноксулама, сульфометурон-метила, тифенсульфурон-метила, топрамезона и трифлуфульфурон-метила при совместном присутствии в водной и воздушной средах с использованием обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором. Для концентрирования и очистки пробы воды использованы патроны для твердофазной экстракции. Концентрирование аэрозолей веществ из воздуха осуществляют на плотный бумажный фильтр, экстракцию с фильтров выполняют этиловым спиртом. Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 1 нг.

Определение 2,4-Д, МСРА, аминопиралида, ацетохлора, ацифлуорфена, бентазона, дикамбы, клопиралида и пиклорама при совместном присутствии в водной и воздушной средах основано на использовании капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором электронного захвата ионов или масс-селективным детектором после экстракции веществ из анализируемых образцов воды (после подкисления до pH 1) трет-бутил-метиловым эфиром, очистки экстрактов на концентрирующем патроне на основе силикагеля.

Предварительная обработка водного образца раствором гидроксида натрия (pH 12, гидролиз эфиров) позволяет определять вещества, присутствующие в воде в виде их эфиров, солей и кислот.

Газохроматографическому измерению предшествует стадия дериватизации веществ кислотного типа в метиловый эфир (за исключением ацетохлора).

Концентрирование веществ из воздуха осуществляют на пробоотборные трубки, заполненные пористым полимерным сорбентом, экстракцию с сорбента выполняют ацетоном. Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,01 нг.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки	
Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $3,4 \times 10^{-14}$ г/с и масс-селективным автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст.	ТУ 2504-1797—75
Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,2 мг	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	ГОСТ Р 53228—08
Микрошприц вместимостью 10 мм^3	
pH-метр	

Колбы мерные вместимостью 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 см³	ГОСТ 29227—91
Пробоотборное устройство 2-канальное с диапазоном расхода 0,2—1,0 и 1,0—5,0 дм³/мин	
Термометр лабораторный шкальный, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 250, 500 и 1 000 см³	ГОСТ 1770—74

Примечание. Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

2,4-Д, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,6 %

МСРА (МЦПА), аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,2 %

Аминопиралид, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,9 %

Ацифлуорфен, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,9 %

Ацетохлор, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 98,8 %

Бентазон, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,0 %

Биспирибака кислота, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 98,2 %

Дикамба, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,8%

Имазапир, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,6 %

Имазетапир, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,3 %

Клопиралид, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 98,6 %

Метсульфурон-метил, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 98,1 %

Никосульфурон, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 97,3 %

Пеноксулам, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,0 %

Пиклорам, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,4 %

Сульфометурон-метил, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 98,3 % — СОП 66—06

Тифенсульфурон-метил, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 97,4 % — СОП 82—07

Трифлусульфурон-метил, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 98,1 %	СОП 97—08
Топрамезон, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,8 %	
Азот газообразный (чистота 99,999 %), в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Гелий газообразный вч, в баллонах	ТУ 0271-001--45905715—02
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14-2167—84
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистилированная)	ГОСТ Р 52501—05
н-Гексан (гексан), для хроматографии	ТУ 6-09-06-657—84
Калия гидроксид (гидроокись калия), гранулированный, хч	ГОСТ 24363—80
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кислота серная (концентрированная), хч	ГОСТ 4204—77
Кислота ортофосфорная, хч, 85 %	ГОСТ 6552—80
Кислота уксусная, ледяная, хч	ГОСТ 61—75
Медь серно-кислая (сульфат), 5-водная	ГОСТ 4165—76
Метиламин гидрохлорид, ч	ТУ 6-09-3755—74
Мочевина, чда	ГОСТ 6691—77
трет-Бутилметиловый эфир, хч	ТУ 6-09-3531—84
Натрий азотисто-кислый (нитрит натрия), хч	ГОСТ 4197—74

Натрия гидроокись (гидроксид натрия), хч	ГОСТ 4328—77
Натрий серно-кислый (сульфат натрия) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий серноватисто-кислый (тиосульфат), чда	СТ СЭВ 223—75
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Пропанол-1 (н-пропанол), хч	ТУ6-09-4344—77
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора)	ТУ 6-09-4173—85
Силикагель для колоночной хроматографии (размер частиц 0,200—0,500 мм)	
Спирт этиловый (этанол) ректификованный	ГОСТ Р 51652—2000 или ГОСТ 18300—87
Эфир диэтиловый (этиловый эфир), чда	ТУ 2600-001--43852015—02

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки растворителей.

3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства, материалы

Аллонж прямой с отводом для вакуума (для работы с концентрирующими патронами)	
Аппарат для встряхивания проб	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	ТУ 46-22-603—75
Баня ультразвуковая с рабочей частой 35 кГц	
Бумага индикаторная универсальная pH 1—14	ТУ 6-09-1181—89

Бумажные фильтры средней и высокой плотности	ТУ 2642-001--05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронка делительная вместимостью 500 см³	ГОСТ 9737—93
Воронки химические стеклянные конусные	ГОСТ 25336—82
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84
Груша резиновая	ТУ 9398-05-0576--9082—03
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы конические (плоскодонные) с пришлифованной пробкой вместимостью 100, 250—300 и 400—500 см³	ГОСТ 23932—90
Колбы круглодонные на шлифе (для упаривания) вместимостью 50, 100, 150 и 1 000 см³	ГОСТ 9737—93
Лед	
Мешалка магнитная	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный вакуумный	
Патроны концентрирующие для твердофазной экстракции, 60 мг гидрофильно-липофильно сбалансированного обращенно-фазного сорбента на основе сополимера N-винилпирролидона и дивинилбензола (патрон № 1)	
Патроны концентрирующие для твердофазной экстракции, 360 мг сорбента на основе силикагеля (патрон № 2)	
Пробирки со шлифом вместимостью 5 и 10 см³	ГОСТ 25336—82

Стаканы химические вместимостью 100, 150 и 2 000 см³	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Склянка из темного стекла	
Стеклянные палочки	
Трубки для отбора проб воздуха, стеклянные 2-секционные (длиной 100 мм, внутренним диаметром 8 мм), заполненные пористым полимерным сорбентом на основе 2,6-дифенил-*п*-фениленоксида (100 мг сорбента во фронтальной секции, 50 мг – в задней) – пробоотборные трубки	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	
Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 14 % цианпропилфенилполисилоксана и 86 % диметилполисилоксана, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	
Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % фенилполисилоксана и 95 % диметилполисилоксана, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	
Хроматографическая колонка стальная длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращен-	

но-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 5 мкм

Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 мм^3

Примечание. Допускается использование вспомогательных средств измерений, устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный и газовый хроматографы.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе на должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см^2), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576—03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают специалиста, прошедшего обучение, освоившего методику, владеющего техникой, имеющего опыт работы на жидкостном хроматографе и подтвердившего соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 12.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;

• выполнение измерений на жидкостном и газовом хроматографах проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, градуировочных растворов, растворов внесения, смеси растворителей для растворения проб (метод ВЭЖХ), получение N-нитрозо-N-метилмочевины (при необходимости) и раствора диазометана (метод ГЖХ), установление градуировочных характеристик, подготовка концентрирующих патронов, фильтры средней и высокой плотности, отбор проб.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Ацетон

Ацетон перегоняют над небольшим количеством перманганата калия и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.1.2. Ацетонитрил

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 дм³ ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 дм³ ацетонитрила 10 г карбоната калия).

7.1.3. н-Гексан

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.2. Приготовление раствора гидроксида калия с массовой долей 40 % (40 %-й раствор)

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают (20 ± 0,1) г гидроксида калия, растворяют в 25—30 см³ дистиллированной воды, доводят водой до метки.

7.3. Получение N-нитрозо-N-метилмочевины

В отсутствии коммерческого препарата нитрозометилмочевины осуществляют его синтез.

Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу на шлифе вместимостью 1 дм³, снабженную обратным холодильником, помещают 80 г метиламина гидрохлорида и 300 г мочевины, растворяют содержимое в 400 см³ воды и кипятят 3 ч с обратным холодильником на водяной бане. Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры и добавляют в него 110 г нитрита натрия, охлаждают в бане со льдом, содержащим хлорид натрия, до 0 °С и медленно при перемешивании вливают в смесь 600 г льда и 60 см³ концентрированной серной кислоты, помещенную в стакан вместимостью 2 дм³, охлаждаемый снаружи смесью льда с хлоридом натрия. Выпавшие кристаллы нитрозометилмочевины немедленно отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо отсасывают под вакуумом и промывают на фильтре ледяной водой.

Внимание! Нитрозометилмочевину хранят в темной склянке в холодильнике, так как под действием света и тепла она может взорваться.

7.4. Получение раствора диазометана

Диазометан взрывоопасен и очень ядовит. Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!

В коническую колбу на 100 см³ вносят 20 см³ 40 %-го раствора гидроксида калия и 50 см³ диэтилового эфира, колбу помещают в баню со льдом и охлаждают до температуры 2—5 °С. В охлажденную смесь порциями при перемешивании на магнитной мешалке или путем встряхивания вносят 5 г нитрозометилмочевины. Реакционную смесь выдерживают на холоде 10 мин. Затем эфирный слой сливают в чистую коническую колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10—15 гранул гидроксида калия и колбу оставляют в бане со льдом на 2,5—3,0 ч для осушения раствора.

Раствор диазометана в эфире годен к употреблению при хранении в холодильнике в течение 1—2 суток. При хранении сосуды с диазометаном нельзя плотно закрывать!

7.5. Приготовление раствора ортофосфорной кислоты с массовой долей 0,1 % (0,1 %-й раствор)

В мерную колбу вместимостью 1 000 см³ помещают 250—300 м³ бидистиллированной воды, вносят 1 см³ ортофосфорной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

7.6. Приготовление смеси растворителей для растворения образцов (метод ВЭЖХ)

В мерную колбу вместимостью 1 000 см³ помещают 500 см³ ацетонитрила, вносят 500 см³ 0,1 %-го раствора ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр.

7.7. Приготовление градуировочных растворов

7.7.1. Серия № 1 (метод ВЭЖХ)

7.7.1.1. Исходные растворы биспирибака кислоты, имазапира, имазетапира, метсульфурон-метила, никосульфурона, пеноксулама, сульфометурон-метила, тифенсульфурон-метила, топрамезона и трифлуфульфурон-метила для градуировки (концентрация 100 мкг/см³).

В 10 мерных колб вместимостью 100 см³ помещают по 0,0100 г каждого вещества (раздельно), растворяют в 50—60 см³ ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Растворы хранят в морозильной камере при температуре —18 °С в течение 3 месяцев.

Растворы № 1—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходных растворов для градуировки.

7.7.1.2. Раствор № 1 смеси биспирибака кислоты, имазапира, имазетапира, метсульфурон-метила, никосульфурона, пеноксулама, сульфометурон-метила, тифенсульфурон-метила, топрамезона и трифлуфульфурон-метила для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см³).

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают по 10 см³ исходного раствора каждого вещества с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.7.1.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в морозильной камере при температуре —18 °С в течение месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения веществ методом «внесено—найдено», а также контроле точности измерений методом «добавок».

7.7.1.3. Рабочие растворы № 2—5 биспирибака кислоты, имазапира, имазетапира, метсульфурон-метила, никосульфурона, пеноксулама, сульфометурон-метила, тифенсульфурон-метила, топрамезона и трифлуфульфурон-метила для градуировки (концентрация 0,05—0,5 мкг/см³).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 0,5; 1,25; 2,5 и 5,0 см³ градуировочного раствора № 1 смеси веществ концентрацией 10 мкг/см³ (п. 7.7.1.2), доводят до метки смесью растворителей, приготовленной по п. 7.6, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией каждого вещества 0,05; 0,125; 0,25 и 0,5 мкг/см³ соответственно.

Рабочие растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение недели.

7.7.2. Серия № 2 (метод ГЖХ)

7.7.2.1. Исходные растворы 2,4-Д, МСРА, аминопиралида, ацетохлора, ацифлуорфена, бентазона, дикамбы, клопиралида и пиклорама для градуировки (концентрация 200 мкг/см³).

В 9 мерных колб вместимостью 100 см³ помещают по 0,0200 г каждого вещества (раздельно), растворяют в 50—60 см³ ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Растворы хранят в морозильной камере при температуре −18 °С в течение 6 месяцев.

7.7.2.2. Рабочий раствор № 1 ацетохлора для градуировки (концентрация 1 мкг/см³).

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,5 см³ исходного раствора ацетохлора с концентрацией 200 мкг/см³ (п. 7.7.2.1), разбавляют гексаном до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в морозильной камере при температуре −18 °С в течение 3 месяцев.

7.7.2.3. Исходный раствор смеси метиловых эфиров 2,4-Д, МСРА, аминопиралида, ацифлуорфена, бентазона, дикамбы, клопиралида и пиклорама для градуировки (соответствует концентрации 2,4-Д, МСРА, аминопиралида, ацифлуорфена, бентазона, дикамбы, клопиралида и пиклорама 1 мкг/см³).

В круглодонную колбу вместимостью 50 см³ помещают по 0,5 см³ исходного раствора каждого вещества с концентрацией 200 мкг/см³ (п. 7.7.2.1), растворитель отдувают потоком теплого воздуха, вносят 3 см³ раствора диазометана, выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Для освобождения от избытка диазометана вносят в колбу 0,1 г силикагеля, выдерживают еще 15 мин. Затем добавляют в колбу 0,1 см³ н-пропанола, отдувают растворитель потоком теплого воздуха (не помещая колбу на подогретую водяную баню) до влажного остатка. Вносят в колбу 1 см³ гексана и вновь отдувают растворитель до влажного остатка (отсутствие запаха эфира).

Остаток растворяют в гексане, перенося порциями растворителя по 10—15 см³ в мерную колбу на 100 см³, доводят объем до метки, перемешивают.

Раствор смеси метиловых эфиров веществ с концентрацией 1 мкг/см³ хранят в морозильной камере при температуре −18 °С в течение месяца.

Растворы № 2—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходных растворов.

7.7.2.4. Рабочие растворы № 2—5 смеси метиловых эфиров 2,4-Д, МСРА, аминопиралида, ацифлуорфена, бентазона, дикамбы, клопиралида, пиклорама, а также ацетохлора для градуировки (соответствует концентрации 2,4-Д, МСРА, аминопиралида, ацетохлора, ацифлуорфена, бентазона, дикамбы, клопиралида и пиклорама 0,01 – 0,1 мкг/см³).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см³ исходного раствора смеси метиловых эфиров 2,4-Д,

МСРА, аминопиралида, ацифлуорфена, бентазона, дикамбы, клопиралида, пиклорама (приготовленного по п. 7.7.2.3), а также рабочего раствора № 1 ацетохлора (приготовленного по п. 7.7.2.2), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией 2,4-Д, МСРА, аминопиралида, ацетохлора, ацифлуорфена, бентазона, дикамбы, клопиралида и пиклорама 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 мкг/см³ соответственно.

Растворы хранят в морозильной камере при температуре −18 °С в течение месяца.

7.7.2.5. Раствор 2,4-Д, МСРА, аминопиралида, ацетохлора, ацифлуорфена, бентазона, дикамбы, клопиралида и пиклорама для внесения (концентрация 1 мкг/см³).

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают по 0,5 см³ исходного раствора каждого вещества, приготовленного по п. 7.7.2.1, разбавляют ацетоном до метки.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре −18 °С в течение месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения веществ методом «внесено—найдено», а также контроле точности измерений методом «добавок».

7.8. Установление градуировочных характеристик

Градуировочные характеристики, выражающие зависимость площади пика от концентрации биспирибака кислоты, имазапира, имазетапира, метсульфурон-метила, никосульфурона, пеноксулама, сульфометурон-метила, тифенсульфурон-метила, топрамезона и трифлуфульфурон-метила или 2,4-Д, МСРА, аминопиралида, ацетохлора, ацифлуорфена, бентазона, дикамбы, клопиралида и пиклорама в растворе, устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки № 2—5 (серия 1 и 2 соответственно).

В инжектор жидкостного хроматографа вводят по 20 мм³ каждого градуировочного раствора, приготовленного по п. 7.7.1.3, и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.9.1, в испаритель газового хроматографа – по 1 мм³ каждого градуировочного раствора, приготовленного по п. 7.7.2.4, и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.9.2.1 или 7.9.2.2. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков веществ (или их метиловых эфиров), на основании которых строят градуировочные зависимости.

7.9. Условия хроматографирования

7.9.1. Метод ВЭЖХ

Жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки.

Рабочие длины волн: 240 и 280 нм (режим сканирования спектров поглощения в диапазоне 190—320 нм)*.

Хроматографическая колонка стальная длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 5 мкм.

Температура колонки: 25 °С.

Скорость потока элюента: 0,8 см³/мин.

Объем вводимой пробы: 20 мм³.

Режим элюирования (градиентный), пробег 32 мин (табл. 5).

Таблица 5

Режим элюирования

Время, мин	Содержание растворителя в подвижной фазе, % (по объему)	
	ацетонитрил	0,1 %-я ортофосфорная кислота
0,2	15	85
0,7	30	70
10	40	60
13	60	40
20	70	30
22	85	15
26	85	15
30	15	85
32	15	85

Линейный диапазон детектирования: 1—10 нг.

7.9.2. Метод ГЖХ

7.9.2.1. Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $3{,}4 \times 10^{-14}$ г/с, автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой.

Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 14 %

* Сканирование поглощения веществ, имеющих специфические спектры, повышает надежность идентификации.

цианпропилфенилполисилоксана и 86 % диметилполисилоксана, толщина пленки сорбента 0,25 мкм.

Температура: детектора 320 °С;
испарителя 240 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 100 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 8 градусов в минуту до температуры 200 °С, выдержка 5 мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 8 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 280 °С, выдержка 2 мин.

Газ-носитель – азот, поток 1,0 см³/мин, средняя линейная скорость: 27 см/сек, давление 99,6 кПа.

Хроматографируемый объем: 1 мм³.

Линейный диапазон детектирования: 0,01—0,1 нг.

7.9.2.2. Газовый хроматограф, снабженный масс-селективным детектором, автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой.

Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент 5 % фенил- и 95 % диметилполисилоксана, толщина пленки сорбента 0,25 мкм.

Температура: детектора 320 °С;
квадруполя 150 °С, источника 230 °С, переходной камеры 280 °С;
испарителя 250 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 100 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 200 °С, выдержка 5 мин, нагрев колонки со скоростью 8 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 6 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 300 °С.

Газ 1 (гелий): поток в колонке 1,3 см³/мин.

Давление: 96,8 кПа.

Средняя линейная скорость: 43 см/с.

Хроматографируемый объем: 1 мм³.

Режим сканирования: SCAN.

Линейный диапазон детектирования: 0,01—0,1 нг.

7.10. Приготовление раствора уксусной кислоты в воде с массовой долей 1,0 % (1 %-й раствор)

В мерную колбу вместимостью 1 000 см³ помещают 250—300 м³ бидистиллированной воды, вносят 10 см³ ледяной уксусной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

Раствор хранят в течение месяца.

7.11. Приготовление раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 4 моль/дм³ (4 М раствор)

В мерную колбу вместимостью 250 см³, содержащую 100—150 см³ бидистиллированной воды, помещают (40 ± 0,1) г натрия гидроксида, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в течение месяца.

7.12. Подготовка концентрирующих патронов № 1

Патрон устанавливают на аллонж с прямым отводом для вакуума и промывают последовательно 5 см³ ацетонитрила, 5 см³ бидистиллированной воды, затем 20 см³ 1%-го раствора уксусной кислоты в воде. Скорость потока растворителей через патрон не должна превышать 2 см³/мин, при этом нельзя допускать высыхания поверхности патрона. Патрон готовят непосредственно перед использованием.

7.13. Подготовка концентрирующих патронов № 2

Патрон устанавливают на аллонж с прямым отводом для вакуума. Сверху в патрон устанавливают стеклянную пипетку вместимостью 5 см³, используемую в качестве емкости для элюента.

Концентрирующий патрон промывают 10 см³ метил-третбутилового эфира, процедуру проводят с использованием вакуума, скорость потока растворителя через патрон не должна превышать 2 см³/мин, при этом нельзя допускать высыхания поверхности патрона. Патрон готовят непосредственно перед использованием.

7.14. Подготовка бумажных фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр бумажного фильтра высокой плотности также должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры последовательно по 3 раза промывают на воронке Бюхнера этанолом, затем ацетонитрилом порциями 25—30 см³, сушат с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре. До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

8. Отбор и хранение проб

8.1. Вода

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТ Р 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», «Унифицированными правилами отбора проб сельскохо-

зяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.79, № 2051—79).

Отобранные пробы воды отбирают и хранят в стеклянной таре*.

Образцы воды, предназначенные для определения сульфонилмочевинных гербицидов (метсульфурон-метил, никосульфурон, сульфометурон-метил, тифенсульфурон-метил, трифлуфульфурон-метил) хранят в холодильнике не более суток.

Для дехлорирования воды (при необходимости) вносят 8 мг тиосульфата натрия (при перемешивании) на 100 см³ образца воды.

Пробы воды на определение 2,4-Д, МСРА, аминопиралида, ацетохлора, ацифлуорфена, бентазона, дикамбы, клопиралида и пиклорама, обработанные тиосульфатом натрия, устойчивы при хранении в холодильнике (4 °С) в темноте в течение 14 дней.

Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре −18 °С.

Перед анализом образцы воды фильтруют через неплотный бумажный фильтр.

8.2. Атмосферный воздух

Отбор проб осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02—81 «ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест».

При измерении концентраций биспирибака кислоты, имазапира, имазетапира, метсульфурон-метила, никосульфурона, пеноксулама, сульфометурон-метила, тифенсульфурон-метила, топрамезона и трифлуфульфурон-метила воздух с объемным расходом 5 дм³/мин аспирируют через бумажный фильтр высокой плотности, помещенный в фильтродержатель. Для определения веществ на уровне предела обнаружения (0,0016 мг/м³) необходимо отобрать 62,5 дм³ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в морозильной камере при температуре −18 °С 30 дней.

Для установления уровней 2,4-Д, МСРА, аминопиралида, ацетохлора, ацифлуорфена, бентазона, дикамбы, клопиралида и пиклорама воздух с объемным расходом 2 дм³/мин аспирируют через 2 пробоотборные трубки, установленные параллельно. Для определения веществ на уровне предела обнаружения (0,00008 мг/м³) необходимо отобрать 125 дм³ воздуха (62,5 дм³ воздуха через каждую трубку). Параллельно экспонированные пробоотборные трубки,

* Использование пластиковой посуды для хранения и пробоподготовки образцов при применении для идентификации веществ детектора электронного захвата ионов следует исключить вследствие возможного загрязнения проб фталатами.

герметизированные заглушками, помещают в полиэтиленовые пакеты попарно. Срок хранения отобранных проб в холодильнике при температуре 4 °С 14 дней.

8.3. Воздух рабочей зоны

Отбор проб осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» и Р 2.2.2006—05 (прилож. 9) «Общие методические требования к организации и проведению контроля содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны», п. 2 «Контроль соответствия максимальным ПДК».

При измерении концентраций биспирибака кислоты, имазапира, имазетапира, метсульфурон-метила, никосульфурона, пеноксулама, сульфометурон-метила, тифенсульфурон-метила, топрамезона и трифлуфульфурон-метила воздух с объемным расходом 2—4 дм³/мин аспирируют через бумажный фильтр высокой плотности, помещенный в фильтродержатель. Для определения веществ на уровне предела обнаружения (0,25 мг/м³) необходимо отобрать 4 дм³ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в морозильной камере при температуре −18 °С 30 дней.

Для установления уровней 2,4-Д, МСРА, аминопиралида, ацетохлора, ацифлуорфена, бентазона, дикамбы, клопиралида и пиклорама воздух с объемным расходом 1—2 дм³/мин аспирируют через пробоотборную трубку. Для определения веществ на уровне предела обнаружения (0,1 мг/м³) необходимо отобрать 2 дм³ воздуха. Пробоотборные трубки герметизируют заглушками, хранят в холодильнике при температуре 4 °С 14 дней.

9. Выполнение определения

9.1. Метод ВЭЖХ: биспирибака кислота, имазапир, имазетапир, метсульфурон-метил, никосульфурон, пеноксулам, сульфометурон-метил, тифенсульфурон-метил, топрамезон и трифлуфульфурон-метил

9.1.1. Вода

Образец отфильтрованной воды объемом 200 см³ помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250—300 см³, доводят pH раствора до 2,5 (контроль по pH-метру) с помощью ортофосфорной кислоты (85 %-й раствор).

Подготовленную пробу вносят на концентрирующий патрон № 1, подготовленный по п. 7.12, со скоростью пропускания раствора 2—3 капли в секунду, используя разряжение, создаваемое водо-

струйным насосом. Элюат отбрасывают. Высушивают патрон пропусканием воздуха (с использованием вакуума) в течение 5 мин. Вещества элюируют с патрона 3 см³ ацетонитрила, собирая элюат в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 50 см³. Растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С досуха, остаток растворяют в 2 см³ смеси растворителей, приготовленной по п. 7.6 и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.9.1.

9.1.2. Атмосферный воздух

Экспонированный бумажный фильтр высокой плотности переносят в химический стакан вместимостью 150 см³, заливают 20 см³ этанола, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этанола объемом 20 см³, выдерживая на встряхивателе по 10 мин.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 см³ смеси растворителей, приготовленной по п. 7.6, тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.9.1.

9.1.3. Воздух рабочей зоны

Экспонированный бумажный фильтр высокой плотности переносят в химический стакан вместимостью 150 см³, заливают 20 см³ этанола, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этанола объемом 15 см³, выдерживая на встряхивателе по 10 мин.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в мерный цилиндр с пришлифованной пробкой вместимостью 50 см³, доводят объем до метки этанолом, перемешивают.

Аликвоту раствора объемом 5 см³ ($^1/_{10}$ часть экстракта) переносят с помощью пипетки в круглодонную колбу на 50 см³, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 см³ смеси растворителей, приготовленной по п. 7.6, тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.9.1.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площади пиков веществ, с помощью градуировочных графиков определяют концентрацию в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,5 мкг/см³, разбавляют смесью растворителей, приготовленной по п. 7.6 (не более, чем в 50 раз).

9.2. Метод ГЖХ: 2,4-Д, МСРА, аминопиралид, ацетохлор, ацифлуорфен, бентазона, дикамба, клопиралид и пиклорам

9.2.1. Вода

Образец отфильтрованной воды объемом 200 см³ помещают в плоскодонную колбу вместимостью 400—500 см³, добавляют 4М раствор гидроксида натрия до pH 12 (контроль по индикаторной бумаге). Оставляют образец на 1 ч при комнатной температуре, периодически перемешивая.

Доводят pH раствора до 1 с помощью концентрированной серной кислоты (контроль по индикаторной бумаге). Непосредственно после подкисления добавляют к раствору 2 г сульфата меди, перемешивают до полного растворения соли. Цвет водного раствора становится голубым, что позволяет контролировать распределение водной и органической фаз при экстракции.

Вносят в раствор 40 г сульфата натрия (порциями при интенсивном перемешивании до полного растворения осадка). Вновь контролируют pH раствора (по индикаторной бумаге), при необходимости доводят pH до 1, используя концентрированную серную кислоту.

Переносят пробу в делительную воронку вместимостью 500 см³, вносят 75 см³ трет-бутилметилового эфира, интенсивно встряхивают в течение 3 мин. После полного расслоения фаз верхний органический слой переносят в круглодонную колбу для упаривания, фильтруя через слой безводного сульфата натрия (1,5—2,0 см), помещенный на бумажном фильтре в химической воронке. Экстракцию повторяют еще дважды, порциями трет-бутилметилового эфира по 50 см³. Объединенный экстракт, пропущенный через сульфат натрия, концентрируют на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С до влажного остатка, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Для освобождения от следов воды в колбу вносят 4—5 см³ ацетонитрила и вновь упаривают.

Вносят 2 см³ раствора диазометана, выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Для освобождения от избытка диазометана вносят в колбу 0,1 г силикагеля, выдерживают еще 15 мин. Затем добавляют в колбу 0,1 см³ н-пропанола, отдувают растворитель потоком теплого воздуха (не помещая колбу на подогретую водяную баню) до влажного остатка. Вносят в колбу 1 см³ н-гексана и вновь

отдувают растворитель до влажного остатка (отсутствие запаха эфира).

Остаток растворяют в 3 см³ трет-бутилметилового эфира, раствор пропускают через концентрирующий патрон № 2, подготовленный по п. 7.13. Скорость прохождения раствора через патрон не должна превышать 2—3 капли в секунду. Элюат собирают непосредственно в круглодонную колбу для упаривания на 50 см³. Патрон дополнительно промывают двумя порциями трет-бутилметилового эфира объемом 3 см³.

К объединенному элюату в колбе добавляют 0,1 см³ н-пропанола, отдувают растворитель потоком теплого воздуха (не помещая колбу на подогретую водяную баню) до влажного остатка. Вносят в колбу 1 см³ н-гексана и вновь отдувают растворитель до влажного остатка (отсутствие запаха эфира).

Остаток растворяют в 2 см³ гексана и анализируют в условиях хроматографирования, указанных в пп. 7.9.2.1, 7.9.2.2.

9.2.2. Атмосферный воздух

Содержимое 2 экспонированных пробоотборных трубок (сорбент и стекловату) переносят в химический стакан вместимостью 100 см³, заливают 10 см³ ацетона, помещают на ультразвуковую баню на 10 мин. Растворитель декантируют в круглодонную колбу вместимостью 100 см³ и повторяют экстракцию новой порцией ацетона объемом 10 см³, выдерживая на ультразвуковой бане 10 мин.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Для освобождения от следов воды в колбу вносят 4—5 см³ ацетонитрила и вновь упаривают.

Вносят 2 см³ раствора диазометана, выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Для освобождения от избытка диазометана вносят в колбу 0,1 г силикагеля, выдерживают еще 15 мин. Затем добавляют в колбу 0,1 см³ н-пропанола, отдувают растворитель потоком теплого воздуха (не помещая колбу на подогретую водяную баню) до влажного остатка. Вносят в колбу 1 см³ н-гексана и вновь отдувают растворитель до влажного остатка (отсутствие запаха эфира).

Остаток растворяют в 2 см³ гексана, тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в пп. 7.9.2.1, 7.9.2.2.

9.2.3. Воздух рабочей зоны

Содержимое пробоотборной трубки (сорбент и стекловату) переносят в химический стакан вместимостью 100 см³, заливают 10 см³ ацетона, помещают на ультразвуковую баню на 10 мин. Растворитель сливают, экстракцию повторяют новой порцией ацетона объемом 10 см³, выдерживая на ультразвуковой бане 10 мин. Объединенный экстракт переносят (через воронку) в мерный цилиндр на 25 см³, доводят объем экстракта до 20 см³ ацетоном, перемешивают.

Аликвоту раствора объемом 2 см³ ($^1/_{10}$ часть экстракта) переносят с помощью пипетки в круглодонную колбу на 50 см³, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Для освобождения от следов воды в колбу вносят 4—5 см³ ацетонитрила и вновь упаривают.

Вносят 2 см³ раствора диазометана, выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Для освобождения от избытка диазометана вносят в колбу 0,1 г силикагеля, выдерживают еще 15 мин. Затем добавляют в колбу 0,1 см³ н-пропанола, отдувают растворитель потоком теплого воздуха (не помещая колбу на подогретую водяную баню) до влажного остатка. Вносят в колбу 1 см³ н-гексана и вновь отдувают растворитель до влажного остатка (отсутствие запаха эфира).

Остаток растворяют в 2 см³ гексана, тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в пп. 7.9.2.1, 7.9.2.2.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площади пиков ацетохлора и метиловых эфиров веществ, с помощью градуировочных графиков определяют концентрацию веществ в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочные растворы с концентрацией 0,1 мкг/см³, разбавляют гексаном (не более, чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

10.1. Вода

Содержание веществ в пробе воды (X, мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V}{W}, \text{ где}$$

C — концентрация веществ, найденная по градуировочным характеристикам в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см³;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;
W – объем анализируемого образца, см³.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предел повторяемости:

$$\frac{2\cdot|X_1 - X_2|\cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r, \text{ где} \qquad (1)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/дм³, мг/м³;
r – начение предела повторяемости (табл. 2–4), при этом $r = 2{,}8\cdot\sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

10.2. Воздушная среда

Концентрацию веществ в пробе атмосферного воздуха или воздуха рабочей зоны (X), мг/м³, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C\cdot B\cdot A}{V_t}, \text{ где}$$

C – концентрация веществ в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочным характеристикам в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см³;
B – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;
A – коэффициент, учитывающий аликвотную часть экстракта, взятую для анализа при исследовании проб воздуха рабочей зоны, равен 10;
V_t – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям при исследовании проб атмосферного воздуха (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С), стандартным – для воздуха рабочей зоны (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), дм³:

$$V_t = \frac{R \cdot P \cdot ut}{(273+T)}, \text{ где}$$

T – температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), °С;
P – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.;
u – расход воздуха при отборе пробы, дм³/мин;
t – длительность отбора пробы, мин (при объединении двух параллельно экспонированных трубок, дополнительно вводится коэффициент 2, т. е. $t \times 2$);
R – коэффициент, равный 0,357 для атмосферного воздуха и 0,386 для воздуха рабочей зоны.

11. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

$(\bar{X} \pm \Delta)$ мг/дм³, мг/м³, при вероятности P = 0,95, где

$\bar{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/дм³, мг/м³;
Δ – граница абсолютной погрешности, мг/дм³, мг/м³:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл. 2—4), %.

Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

*«содержание вещества в пробе воды – менее 0,0001 (0,0005) мг/дм³, атмосферном воздухе – менее 0,00008 (0,0016) мг/м³, воздухе рабочей зоны – менее 0,1 (0,25) мг/м³».**

* – 0,0001 (0,0005) мг/дм³, 0,00008 (0,0016) мг/м³, 0,1 (0,25) мг/м³ – предел обнаружения веществ в пробах воды, атмосферного воздуха (при отборе 125 или 62,5 дм³ воздуха), воздуха рабочей зоны (при отборе 2 или 4 дм³ воздуха) соответственно.

12. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО

5725-(1-6)—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

12.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех концентраций образцов для градуировки, содержание веществ в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,05 до 0,5 мкг/см³ (метод ВЭЖХ) и от 0,01 до 0,1 мкг/см³ (метод ГЖХ).

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \leq B, \text{ где}$$

X – концентрация вещества в пробе при контрольном измерении, мкг/см³;

C – известная концентрация градуировочного раствора вещества, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см³;

B – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % (равен 10 % при P = 0,95).

Если величина расхождения (A) превышает 10 %-ю погрешность градуировочной характеристики, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов веществ, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.8.

Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

12.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом «добавок»

Образцами для контроля являются реальные пробы водной и воздушной сред. Объем отобранных для контроля процедуры вы-

полнения анализа проб воды и воздуха должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике.

При исследовании проб воздушной среды экстракт с фильтра (или сорбционной трубки) делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – X. Во вторую часть делают добавку анализируемого компонента ($C_д$) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой – X'. Результаты анализа исходной рабочей пробы (X) и рабочей пробы с добавкой (X') получают в условиях повторяемости (один аналитик, использование одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.).

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д \geq \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{л,\bar{X}} \left(\pm \Delta_{л,\bar{X}'}\right)$ – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно), мг/дм³, мг/м³,

при этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84 \cdot \Delta, \text{ где}$$

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/ дм³, мг/м³:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 2—4), %.

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_K = \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее значение массовой концентрации вещества в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно, мг/ дм³, мг/м³.

Норматив оперативного контроля точности К рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{X}'} + \Delta^2_{л,\bar{X}}}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_K| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предел воспроизводимости (R):

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le R \text{ , где} \qquad (3)$$

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/дм³, мг/м³;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 2), %.

Если выполняется условие (3), то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной.

При превышении норматива контроля воспроизводимости эксперимент повторяют, при повторном превышении указанного норматива выясняют причины и по возможности их устраняют.

gost.e-ecolog.ru