МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**

**РД 52.24.472–2012**

# МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРИДАЗОНА В ВОДАХ
## Методика измерений газохроматографическим методом

Ростов-на-Дону
2012

gost.e-ecolog.ru

## Предисловие

1 РАЗРАБОТАН федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН с ФГБУ «НПО «Тайфун» 09.02.2012
и УМЗА Росгидромета 02.04.2012

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 03.04.2012

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики измерений № 472.01.00175-2011 от 30.09.2011

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.472-2012 от 20.04.2012

7 ВЗАМЕН РД 52.24.472-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридазона в поверхностных водах суши газохроматографическим методом»

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2012

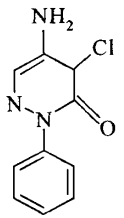
## Содержание

1 Область применения ... 1
2 Нормативные ссылки ... 1
3 Требования к показателям точности измерений ... 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам ... 2
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства ... 2
4.2 Реактивы и материалы ... 5
5 Метод измерений ... 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды ... 6
7 Требования к квалификации операторов ... 6
8 Требования к условиям измерений ... 7
9 Подготовка к выполнению измерений, в том числе отбор проб ... 7
9.1 Отбор и хранение проб ... 7
9.2 Приготовление растворов и реактивов ... 7
9.3 Приготовление фильтра для очистки воздуха ... 8
9.4 Подготовка набивной колонки ... 8
9.5 Подготовка хроматографа ... 9
9.6 Приготовление градуировочных растворов хлоридазона ... 9
10 Порядок выполнения измерений ... 11
10.1 Выполнение холостого опыта ... 11
10.2 Предварительная очистка проб воды гексаном ... 11
10.3 Извлечение хлоридазона из пробы воды ... 11
10.4 Концентрирование экстракта ... 11
10.5 Хроматографирование ... 13
10.6 Определение коэффициента учета потерь хлоридазона ... 13
10.7 Мешающие влияния и их устранение ... 14
11 Обработка результатов измерений ... 14
12 Оформление результатов измерений ... 15
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории ... 15
13.1 Общие положения ... 15
13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок ... 16
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости ... 17

## Введение

Гербицид хлоридазон (пиразон, пирамин, феназон) широко применяется в агрохимической практике для борьбы с сорными растениями, что обусловливает поступление этого гербицида в водные объекты с ливневым стоком с сельхозугодий и через атмосферу.

Химическое наименование хлоридазона – 5-амино-4-хлор-2-фенил-пиридазин-3(2Н)- он, структурная формула




Из-за значительных объемов применения хлоридазон включен в приоритетный перечень пестицидов, подлежащих контролю в поверхностных водных объектах.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) хлоридазона в природных водах составляет 0,01 мг/дм$^3$ (10 мкг/дм$^3$).

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

# МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРИДАЗОНА В ВОДАХ
## Методика измерений газохроматографическим методом

Дата введения – 2012–06–01

## 1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее - методика) массовой концентрации хлоридазона в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 10 до 300 мкг/дм$^3$ газохроматографическим методом.

1.2 Допускается выполнение измерений в пробах с массовой концентрацией хлоридазона, превышающей верхний предел указанного в 1.1 диапазона, при разбавлении экстракта в соответствии с 10.6.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для применения в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

## 3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

| Диапазон измерений массовой концентрации хлоридазона X, мкг/дм$^3$ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое *отклонение повторяемости*) $\sigma_r$, мкг/дм$^3$ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение *воспроизводимости*) $\sigma_R$, мкг/дм$^3$ | Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм$^3$ | Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| От 10 до 300 включ. | 0,06· X | 0,09· X | 0,07· X | 0,19· X |

При выполнении измерений массовой концентрации хлоридазона свыше 300 мкг/дм$^3$ при соответствующем разбавлении экстракта, погрешность измерения не превышает значений, рассчитанных по приведенной в таблице 1 зависимости. Предел обнаружения хлоридазона составляет 3 мкг/дм$^3$.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:
- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

## 4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

### 4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Хроматограф газовый Кристалл 2000 М, Хроматэк-Кристалл 5000.2, Цвет–550, Цвет–800 или другой с термоионным или термоаэрозольным детектором.

4.1.2 Весы высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г., дискретность отсчета не более 0,0002 г.

4.1.3 Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ 53228-2008, максимальная нагрузка не более 1500 г, дискретность отсчета 0,01 г.

4.1.4 Термометр любого типа по ГОСТ 29224-91с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С и ценой деления 1 °С.

4.1.5 Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 – 2 шт..

4.1.6 Государственный стандартный образец состава пестицида хлоридазона ГСО 7666-99 (далее – ГСО), массовая доля основного вещества не менее 99 %.

4.1.7 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ – 1 шт., 50 $см^3$ – 1 шт.

4.1.8 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или пробирки градуированные исполнения 2 с ценой деления 0,1 $см^3$ по ГОСТ 1770-74 с притертыми стеклянными пробками вместимостью 10 $см^3$ – 5 шт.

4.1.9 Пробирки градуированные исполнения 2 с ценой деления 0,1 $см^3$ по ГОСТ 1770-74 с притертыми стеклянными пробками вместимостью 5 $см^3$ – 5 шт.

4.1.10 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ – 3 шт., 2 $см^3$ – 3 шт.

4.1.11 Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 $см^3$ - 1 шт.

4.1.12 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ – 2 шт., 50 $см^3$ – 2 шт., 500 $см^3$ – 2 шт.

4.1.13 Колбы Кн исполнения 1, ТС, по ГОСТ 25336-82 с притертыми стеклянными пробками вместимостью 100 $см^3$ – 10 шт.

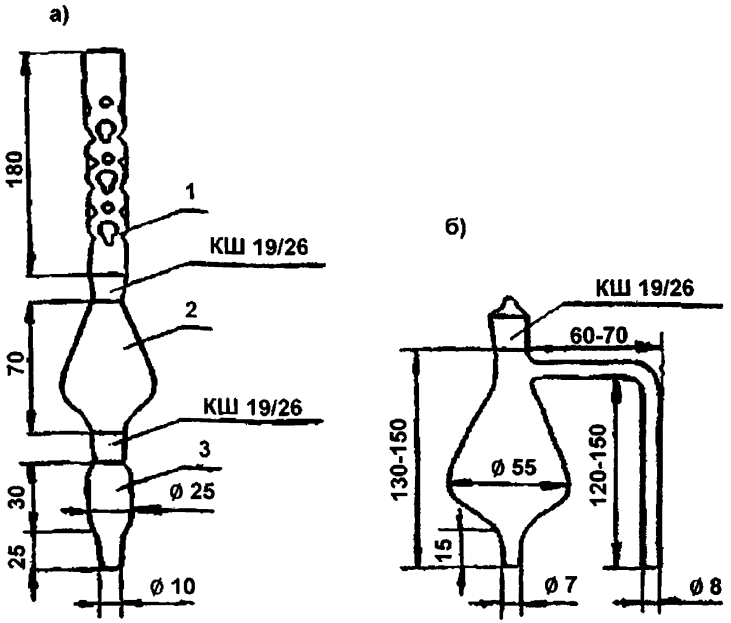
4.1.14 Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 $см^3$ – 4 шт.

4.1.15 Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 1 шт., 56 мм – 4 шт.

4.1.16 Стаканы, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82, вместимостью: 50 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 6 шт.

4.1.17 Колонка газохроматографическая стеклянная длиной 1 м, с внутренним диаметром 3 мм.

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




а) аппарат Кудерна-Даниша (1 - дефлегматор, 2 - средняя часть аппарата, 3 - пробирка для сбора концентрата); б) колба с Г-образным отводом

Рисунок 1 - Устройства для концентрирования экстрактов

4.1.19 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 250 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.20 Склянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82.

4.1.21 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ–14/8 – 1 шт., СН 85/15- 1 шт.

4.1.22 Чашки выпарительные 4 или 5 по ГОСТ 9147-80 – 2 шт.

4.1.23 Пипетки Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 2 шт.

4.1.24 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 5 или 6 мм – 4 шт.

4.1.25 Ложка фарфоровая по ГОСТ 9147-80 № 1.

4.1.26 Посуда стеклянная для отбора проб и хранения растворов и реактивов вместимостью 25, 50, 500, 1000 $см^3$.

4.1.27 Воздушный компрессор любого типа для питания детектора газового хроматографа или воздух газообразный по ГОСТ 9-010-80.

4 1 28 Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80

4 1 29 Центрифуга с ротором-крестовиной и скоростью вращения 3000 - 4000 об/мин типа ЦЛС-3 с комплектом пробирок центрифужных стеклянных вместимостью 50 $см^3$

4 1 30 Микрокомпрессор аквариумный любого типа

4 1 31 Насос вакуумный любого типа

4 1 32 Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа

4 1 33 Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур до 200 °С

4 1 34 Баня водяная любого типа.

4 1 35 Электроплитки по ГОСТ 14919-83

4 1 36 Холодильник бытовой

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4 1

### 4.2 Реактивы и материалы

4 2 1 Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125 - 0,16 мм или 0,16 - 0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы SE-52, SE-54, или ДС-510

4 2 2 н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х ч

4 2 3 Ацетон особой чистоты ОСЧ 9-5 по ТУ 2633-039-44493179-00

4 2 4 Хлороформ (трихлорметан) по ТУ 2631-066-44493179-01, х ч

4 2 5 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х ч

4 2 6 Натрий сернокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч д а

4 2 7 Универсальная индикаторная бумага pH 1-12 по ТУ 6-09-1181-76

4 2 8 Азот нулевой, марка «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный ос ч (1 сорт) по ГОСТ 9293-74

4 2 9 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

4 2 10 Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74

4 2 11 Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74

4 2 12 Вата медицинская по ГОСТ 5556-81

4 2 13 Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5 или 6 мм

Примечание - Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4 2

## 5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации хлоридазона газохроматографическим методом основано на извлечении хлоридазона из предварительно очищенной гексаном пробы воды экстракцией хлороформом и количественном определении с использованием азотселективного (термоионного или термоаэрозольного) детектора

Идентификацию хлоридазона осуществляют по временам удерживания, расчет концентрации проводят по соотношению высот или площадей хроматографических пиков на хроматограммах градуировочных образцов и экстрактов пробы воды

## 6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6 1 При выполнении измерений массовой концентрации хлоридазона в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах

6 2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2-му, 3-му и 4-му классам опасности по ГОСТ 12 1 007

6 3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12 1 005

6 4 Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции Оператор, выполняющий измерения, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с пестицидом хлоридазоном

6 5 Оператор, выполняющий измерения на хроматографе должен знать правила безопасности при работе с электрооборудованием и сжатыми газами

6 6 Градуировочные растворы и сливы органических растворителей собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам

## 7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 3 лет, владеющие техникой газохроматографического анализа и освоившие методику

## 8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20±5) °С ;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

## 9 Подготовка к выполнению измерений, в том числе отбор проб

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

### 9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации хлоридазона производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Из батометра пробу без фильтрования переносят в стеклянные бутыли вместимостью от 0,5 до 1,0 $дм^3$ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой или алюминиевой фольгой корковыми или полиэтиленовыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается.

Пробы воды, предназначенные для определения в них хлоридазона допускается хранить не более 5 сут. при температуре от 5 °С до 7 °С. Перед проведением анализа пробы в этом случае подогревают до комнатной температуры.

Осушенные безводным сульфатом натрия хлороформные экстракты в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре от 5 °С до 7 °С не более 5 сут.

### 9.2 Приготовление растворов и реактивов

#### 9.2.1 Сульфат натрия безводный

Перед использованием сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в колбе с притертой пробкой в эксикаторе.

### 9.2.2 Соляная кислота, водный раствор 1:1

Для приготовления раствора смешивают равные объемы концентрированной соляной кислоты и дистиллированной воды.

### 9.3 Приготовление фильтра для очистки воздуха

Используемый для упаривания экстрактов воздух необходимо очищать, пропуская через фильтр с активным углем. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов типа СПТ. Входной и выходной отростки 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 3-4 см. После этого входной отросток склянки соединяют с аквариумным микрокомпрессором, а на выходной отросток надевают трубку из силиконовой резины. В другой конец трубки вставляют стеклянную пипетку Пастера. Струя очищенного воздуха, поступающего из пипетки при включении микрокомпрессора, используется для упаривания экстрактов.

### 9.4 Подготовка набивной колонки

Стеклянную газохроматографическую колонку с внутренним диаметром 3 мм и длиной 1 м промывают последовательно ацетоном и гексаном, сушат при температуре от 110 °С до 120 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой SE-52, SE-54, или ДС-510.

Для заполнения газохроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого гексаном и хлороформом стекловолокна и присоединяют к вакуумному насосу через мелкую капроновую сетку. Затем включают насос и заполняют колонку носителем с фазой, добавляя последний небольшими порциями и постукивая колонку палочкой с резиновым концом при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку от 35 до 45 $см^3$/мин, выдерживают колонку при температуре от 60 °С до 70 °С в течение 30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 3 град/мин до температуры 260 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8 ч.

### 9.5 Подготовка хроматографа

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

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. После выхода прибора на рабочий режим вводят несколько раз по 5 $мм^3$ градуировочного образца хлоридазона № 3 или № 4 (см. 9.7) и проверяют эффективность работы колонки.

Примечание - вместо набивной колонки может быть использована капиллярная кварцевая колонка длиной 25 м диаметром 0,32 мм с аналогичной неподвижной фазой толщиной 0,25-0,50 мкм. Кондиционирование капиллярной колонки осуществляется в соответствии с ее паспортом.

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

- температура испарителя .....от 240 °С до 250 °С;
- температура колонки .....от 230 °С до 250 °С;
- температура детектора, солевого источника (генератора аэрозоля), расход азота на поддув детектора, соотношение расходов водорода и воздуха - в соответствии с руководством по эксплуатации используемого хроматографа и детектора;
- расход азота через колонку .....от 35 до 45 $см^3$/мин;
- рабочий предел измерений на усилителе - в зависимости от определяемых концентраций;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца) .....240 мм/ч.

### 9.6 Приготовление градуировочных растворов хлоридазона

9.6.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО, содержащего чистый реактив с массовой долей хлоридазона не менее 99 %. Для приготовления градуировочного раствора № 1 на лабораторных весах высокого класса точности взвешивают (0,0250±0,0005) г хлоридазона. Навеску количественно переносят в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 25 $см^3$, растворяют примерно в 20 $см^3$ ацетона. Спустя 2 ч после растворения навески доводят объём раствора до метки на колбе ацетоном и перемешивают. Полученному раствору приписывают концентрацию хлоридазона 1000 мкг/$см^3$.

Раствор хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более 6 мес.

9.6.2 Для приготовления градуировочного раствора № 2 отбирают пипеткой с одной отметкой отбирают 5,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доводят объём колбы до метки ацетоном и перемешивают. Полученному раствору приписывают концентрацию хлоридазона 100 $мкг/см^3$.

Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

9.6.3 Границы погрешности приготовления градуировочных растворов хлоридазона не превышают ± 2 %.

### 9.7 Приготовление градуировочных образцов

Градуировочные образцы хлоридазона готовят в мерных колбах с притертыми пробками вместимостью 10 $см^3$, отмеривая градуированными пипетками вместимостью 1 и 2 $см^3$ указанные в таблице 2 объёмы градуировочных растворов соответствующих концентраций и помещая их в колбу. Объём раствора в мерной колбе доводят до метки ацетоном. Приписываемое градуировочному образцу значение массовой концентрации хлоридазона также приведено в таблице 2. Градуировочные образцы хранят в холодильнике в плотно закрытых склянках не более 1 мес.

Примечание - при отсутствии мерных колб вместимостью 10 $см^3$ допускается использовать для приготовления градуировочных образцов градуированные пробирки вместимостью 10 $см^3$.

Таблица 2 – Схема приготовления градуировочных образцов

| Номер градуировочного образца | Концентрация градуировочного раствора, используемого для приготовления градуировочного образца, $мкг/см^3$ | Объем градуировочного раствора, вносимый в мерную колбу, $см^3$ | Массовая концентрация хлоридазона в градуировочном образце, $мкг/см^3$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 100 | 0, 5 | 5,0 |
| 2 | 100 | 1,0 | 10 |
| 3 | 100 | 2,0 | 20 |
| 4 | 1000 | 0,5 | 50 |
| 5 | 1000 | 1,5 | 150 |

## 10 Порядок выполнения измерений

### 10.1 Выполнение холостого опыта

Холостой опыт проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты реактивов и материалов, используемых в анализе.

Для выполнения холостого измерения берут 500 см$^3$ дистиллированной воды и анализируют её согласно 10.2 – 10.5.

Если на хроматограмме холостого опыта имеется пик с временем удерживания хлоридазона, то устанавливают, какой из реактивов или материалов загрязнен и проводят его очистку или заменяют этим же реактивом или материалом, но из другой партии.

### 10.2 Предварительная очистка проб воды гексаном

Отмеривают мерным цилиндром 500 см$^3$ нефильтрованной пробы природной воды, помещают ее в стакан вместимостью 1000 см$^3$, подкисляют раствором соляной кислоты (см. 9.2.2) до pH 3 по универсальной индикаторной бумаге и растворяют в пробе воды 50 г безводного сульфата натрия, добавляя его порциями в три приема. После растворения сульфата натрия переносят пробу в делительную воронку, вносят 25 см$^3$ гексана, предварительно ополоснув им стакан, и встряхивают воронку в течение 3 мин. После экстракции содержимому воронки дают расслоиться в течение 15–30 мин. Водную фазу возвращают в химический стакан, а гексановый экстракт отбрасывают. Переносят пробу воды снова в делительную воронку и повторяют экстракцию новой порцией гексана.

После расслоения водную фазу переносят в тот же стакан, гексановый экстракт отбрасывают, воронку ополаскивают дважды по 10 см$^3$ ацетоном и возвращают пробу воды в делительную воронку.

### 10.3 Извлечение хлоридазона из пробы воды

К очищенной гексаном пробе воды добавляют мерным цилиндром 30 см$^3$ хлороформа и интенсивно экстрагируют пробу в течение 5 мин. Дают смеси в делительной воронке расслоиться от 15 до 30 мин. Хлороформный экстракт переносят в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см$^3$. К пробе воды в делительной воронке добавляют ещё 25 см$^3$ хлороформа и повторяют экстракцию. После расслоения смеси экстракт переносят в ту же колбу, а воду отбрасывают.

### 10.4 Концентрирование экстракта

10.4.1 В колбу с объединенным хлороформным экстрактом вносят безводный сульфат натрия в количестве от 2 до 3 г при постоянном

перемешивании содержимого колбы. Затем хлороформный экстракт фильтруют через предварительно смоченный хлорформом слой безводного сульфата натрия в количестве от 7 до 10 г, помещенного в воронку на подложку из обезжиренной ваты. Вату для обезжиривания промывают гексаном, а затем высушивают и хранят в плотно закрытом бюксе.

Колбу, в которой был экстракт, обмывают дважды по 5 $см^3$ хлороформа, фильтруя промывные порции хлороформа через тот же слой безводного сульфата натрия, который затем дополнительно промывают 5 $см^3$ хлороформа.

10.4.2 Если при экстракции хлорформом образовалась стойкая эмульсия, то объединенный экстракт перед его осушкой центрифугируют. Выделившейся слой воды аккуратно собирают пипеткой и отбрасывают, а слой хлороформа возвращают в коническую колбу. Центрифужную пробирку обмывают 5 $см^3$ хлороформа, который объединяют с хлороформным экстрактом. После этого экстракт подвергают осушке согласно 10.4.1.

10.4.3 Весь фильтрат (экстракт и промывные порции хлороформа) собирают в аппарат Кудерна-Даниша. Подсоединяют к аппарату дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре от 96 °С до 98 °С так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости – защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном). Экстракт упаривают в этих условиях до объема, примерно, 0,5 $см^3$. Удаление растворителя длится от 20 до 30 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе. Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают 3 $см^3$ хлороформа и отсоединяют пробирку с концентратом. После отсоединения пробирки её содержимое упаривают досуха струей азота или очищенного воздуха.

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

10.4.4 Вместо аппарата Кудерна-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом на водяной бане с температурой около 60 °С под струей воздуха или азота или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 35 °С).

10.4.5 Если осушенный хлороформный экстракт необходимо оставить на хранение, то фильтрат хлороформного экстракта и промывных порций хлороформа, пропущенный через воронку с безводным сульфатом натрия, собирают в коническую колбу с притертой пробкой, которую затем помещают в холодильник при температуре от 5 °С до 7 °С. После хранения содержимое колбы

переносят в аппарат для концентрирования экстрактов, обмывают колбу хлороформом объемом 5 $см^3$, промывную порцию хлороформа также переносят в аппарат для концентрирования и упаривают.

### 10.5 Хроматографирование

В испаритель хроматографа вводят 5 $мм^3$ градуировочного образца хлоридазона № 3 или № 4 и записывают хроматограмму. Устанавливают время удерживания хлоридазона по результатам трех хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом измерений после выхода хроматографа на рабочий режим. Время удерживания хлоридазона в зависимости от условий хроматографирования составляет от 6 до 8 мин.

Затем в испаритель хроматографа 2-3 раза вводят аликвоту (5 $мм^3$) ацетонового раствора пробы (см. 10.4.3). Хлоридазон идентифицируют, сравнивая время его удерживания на хроматограмме градуировочного образца и пробы.

Для выполнения количественных расчетов массовой концентрации хлоридазона следует из приведенных в таблице 2 выбирать такой градуировочный образец, высота пика хлоридазона на хроматограмме которого наиболее близка к высоте его пика на хроматограмме пробы. Объемы вводимых в хроматограф аликвот градуировочного образца и пробы должны быть одинаковы.

Если концентрация хлоридазона в ацетоновом концентрате пробы превышает его концентрацию в образце № 5, то отбирают пипеткой или микрошприцем аликвоту концентрата, помещают ее в пробирку вместимостью 5 $см^3$, добавляют ацетон до объема 1,0 $см^3$, перемешивают и повторяют измерение. Аликвоту пробы для разбавления следует выбирать так, чтобы концентрация хлоридазона в разбавленном растворе была выше концентрации в образце № 4, но ниже концентрации в образце № 5.

### 10.6 Определение коэффициента учета потерь хлоридазона

В процессе анализа проб воды происходит некоторая потеря хлоридазона. Во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают массовую концентрацию хлоридазона, введен коэффициент b, учитывающий эти потери. Величина потерь, главным образом, зависит от вида устройств, применяемых для концентрирования экстрактов, и типа анализируемой воды.

Для определения коэффициента b в два стакана вносят по 500 $см^3$ природной воды определенного типа. В один из стаканов пипеткой вносят 1,0 $см^3$ раствора градуировочного образца № 2 или № 3 и

содержимое стакана тщательно перемешивают. Затем обе пробы анализируют согласно 10.2–10.5, применяя то устройство для концентрирования экстрактов, которое обычно применяются в данной лаборатории.

Пробы воды, как с добавками, так и без добавок, анализируют в трех повторностях. Рассчитывают коэффициент b по формуле

$$b = \frac{C_д}{X' - X}, \quad (1)$$

где $C_д$ – массовая концентрация добавки хлоридазона к пробе воды, мкг/дм$^3$;

$X'$ – массовая концентрация хлоридазона в пробе воды с добавкой (среднее арифметическое из трех измерений), мкг/дм$^3$;

X – массовая концентрация хлоридазона в пробе воды без добавки (среднее арифметическое из трех измерений), мкг/дм$^3$.

Массовую концентрацию хлоридазона в пробах воды с добавками и без добавок $X'$ и X, соответственно, находят по формуле (2) при b=1.

Определение коэффициента учета потерь проводят для каждого типа воды, анализируемой в лаборатории.

Ориентировочная величина коэффициента b, полученная при метрологической аттестации методики, составляет 1,24.

### 10.7 Мешающие влияния и их устранение

Предварительная очистка проб воды гексаном уменьшает до приемлемого уровня мешающее влияние матрицы воды. В случае неоднозначной идентификации рекомендуется провести дополнительную идентификацию на колонке с другой фазой, либо на капиллярной колонке.

## 11 Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию хлоридазона в анализируемой пробе воды X, мкг/дм$^3$, рассчитывают по формулам

$$X = \frac{C_{гр} \cdot h_x \cdot b \cdot V \cdot 1000 \cdot \eta}{h_{гр} \cdot V_1} \quad (2)$$

или

$$X = \frac{C_{гр} \cdot S_x \cdot b \cdot V \cdot 1000 \cdot \eta}{S_{гр} \cdot V_1}, \quad (3)$$

где $C_{гр}$ – массовая концентрация хлоридазона в градуировочном образце, мкг/см$^3$;

$h_x$ – высота пика хлоридазона на хроматограмме пробы;

$S_x$ – площадь пика хлоридазона на хроматограмме пробы;

V – объем концентрата пробы, $см^3$;

η – степень разбавления концентрата пробы (если разбавление не проводилось, η = 1);

$h_{гр}$ – высота пика хлоридазона на хроматограмме градуировочного образца;

$S_{гр}$ – площадь пика хлоридазона на хроматограмме градуировочного образца;

$V_1$ – объём пробы воды, взятый для анализа, $см^3$.

## 12 Оформление результатов измерений

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

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 (P=0,95), \quad (4)$$

где ±Δ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации хлоридазона, $мкг/дм^3$ (см. таблицу 1).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности; последние не должны содержать более двух значащих цифр.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_л \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \quad (5)$$

где ± $\Delta_л$ – границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

12.3 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

## 13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

### 13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

### 13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.2.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К. Для выполнения контроля измеряют концентрацию хлоридазона в рабочей пробе без добавки и в пробе с известной добавкой. Добавка к пробе должна составлять не более 100 % от концентрации хлоридазона в пробе. При отсутствии хлоридазона в пробе добавка должна быть равна удвоенной минимально определяемой концентрации. Пробу с добавкой анализируют одновременно с рабочими пробами.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мкг/дм$^3$, рассчитывают по формуле

$$К_к = | X' - X - С_д | . \quad (6)$$

13.2.3 Норматив контроля погрешности К, мкг/дм$^3$ рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2} , \quad (7)$$

где $\Delta_{лх'}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации хлоридазона в пробе с добавкой, мкг/дм$^3$;

$\Delta_{лх}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации хлоридазона в рабочей пробе, мкг/дм$^3$.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх'}=0{,}84\cdot\Delta_{х'}$ и $\Delta_{лх}=0{,}84\cdot\Delta_{х}$.

13.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$К_к \le К , \quad (8)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

## 14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \qquad (9)$$

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725 - 6 (раздел 5) или МИ 2881.

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

# Лист регистрации изменений

| Номер изменения | Номер страницы | | | | Номер документа (ОРН) | Подпись | Дата внесения изменения | Дата введения изменения |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | измененной | замененной | новой | аннулированной | | | | |
| | | | | | | | | |

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральная служба по гидрометеорологии**
**и мониторингу окружающей среды**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ**
**«ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»**

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68

gost.e-ecolog.ru

# СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 472.01.00175-2011

Методика измерений массовой концентрации хлоридазона в водах газохроматографическим методом,

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т. Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону

и регламентированная РД 52.24.472-2012 Массовая концентрация хлоридазона в водах. Методика измерений газохроматографическим методом (22 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Диапазон измерений массовой концентрации хлоридазона, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

| Диапазон измерений массовой концентрации хлоридазона X, мкг/дм$^3$ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r$, мкг/дм$^3$ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R$, мкг/дм$^3$ | Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм$^3$ | Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| От 10 до 300 включ. | 0,06· X | 0,09· X | 0,07· X | 0,19· X |

Таблица 2 – Диапазон измерений массовой концентрации хлоридазона, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

| Диапазон измерений массовой концентрации хлоридазона, X, мкг/дм$^3$ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r$, мкг/дм$^3$ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R$, мкг/дм$^3$ |
|---|---|---|
| От 10 до 300 включ. | 0,17· X | 0,25· X |

2 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.472-2012.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи свидетельства 30.09.2011.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru