МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу
окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.438-
2011

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЦПА И 2,4-Д В ВОДАХ
Методика измерений газохроматографическим методом

Ростов-на-Дону
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук; Ю.А. Андреев, О.А. Михайленко

3 СОГЛАСОВАН с ФГБУ «НПО «Тайфун» 16.09.2011
и УМЗА Росгидромета 27.10.2011

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 28.10.2011

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики измерений № 438.01.00175-2010 от 07.09.2010

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.438-2011 от 08.11.2011

7 ВЗАМЕН РД 52.24.438-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в поверхностных водах суши газохроматографическим методом»

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2011

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 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 6
5 Метод измерений 7
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 7
7 Требования к квалификации операторов 8
8 Требования к условиям измерений 8
9 Подготовка к выполнению измерений 8
9.1 Отбор и хранение проб 8
9.2 Приготовление растворов и реактивов 9
9.3 Приготовление фильтра для очистки воздуха 11
9.4 Подготовка набивной колонки 11
9.5 Подготовка хроматографа 12
9.6 Приготовление градуировочных растворов МЦПА и 2,4-Д 13
9.7 Приготовление градуировочных образцов 13
10 Порядок выполнения измерений 14
10.1 Выполнение холостого опыта 14
10.2 Предварительная очистка проб воды гексаном 15
10.3 Извлечение из воды МЦПА и 2,4-Д 15
10.4 Концентрирование экстракта 16
10.5 Этерификация МЦПА и 2,4-Д и извлечение эфиров 16
10.6 Хроматографирование 18
10.7 Определение коэффициента потерь 21
10.8 Мешающие влияния и их устранение 22
11 Обработка результатов измерений 22
12 Оформление результатов измерений 23
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 24
13.1 Общие положения 24
13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 24
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 25
Приложение А (обязательное) Методика приготовления аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4-Д для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д газохроматографическим методом 26

Введение

Гербициды 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота (МЦПА, 2М-4Х, дикотекс, агритекс, далее - МЦПА) и 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) в виде натриевой соли, диметил- и диэтиламинной солей, а также в виде сложных эфиров (бутилового, этилгексилового, октилового) широко применяются в агрохимической практике для борьбы с сорной растительностью в посевах различных культур, что обусловливает их поступление в водные объекты с ливневым стоком с сельхозугодий, с грунтовыми водами, из оросительных систем и с атмосферными осадками.

Соли и эфиры 2,4-Д и МЦПА сравнительно нестойки и довольно быстро разлагаются в воде и почве до свободных кислот (2,4-дихлорфеноксиуксусной и 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной). Например, изооктиловый эфир 2,4-Д и её аминные соли превращаются в свободную 2,4-Д за 10-15 сут, а бутиловый эфир - в течение суток. В форме свободных кислот 2,4-Д и МЦПА могут сохраняться в почве и в природной воде до 2-3 мес., поэтому для оценки загрязнения водных объектов производными 2,4-Д и МЦПА предпочтительным является контроль содержания в воде собственно 2,4-дихлорфеноксиуксусной и 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислот.

Из-за значительных объемов применения МЦПА и 2,4-Д включены в приоритетный перечень гербицидов, подлежащих контролю в объектах окружающей среды.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) или ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) 2,4-Д, ее производных и МЦПА в природных водах в приведены в таблице 1.

Таблица 1 – ПДК (ОДУ) 2,4-Д, ее производных и МЦПА в природных водах

Гербицид	ПДК (ОДУ), мг/дм^3		
	в воде водоемов (по ГН 1.2.2701-10)	в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения
2,4-Д	0,0002	0,1	-
2,4-Д, аминная соль	-	0,2	0,1
2,4-Д, натриевая соль	-	1,0	0,6
2,4-Д, бутиловый эфир	0,002	0,5	0,004
МЦПА	0,003	0,25	0,02

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЦПА И 2,4-Д В ВОДАХ
Методика измерений газохроматографическим методом

Дата введения – 2011-12-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее - методика) массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 3 до 200 мкг/дм^3 для МЦПА и от 0,05 до 2,0 мкг/дм^3 для 2,4-Д при измерении по варианту 1 и в диапазоне от 2 до 60 мкг/дм^3 для 2,4-Д при измерении по варианту 2.

1.2 Допускается выполнение измерений массовых концентраций МЦПА и 2,4-Д, превышающих верхний предел указанных выше диапазонов, при разбавлении гексанового 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

ГН 1.2.2701-10 «Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды»

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 разделах 4, А.3 и А.4 (приложение А).

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 таблицах 2, 3.

При выполнении измерений массовой концентрации МЦПА свыше 200 мкг/дм^3, 2,4-Д свыше 2,0 мкг/дм^3 при измерении по варианту 1 и свыше 60 мкг/дм^3 при измерении по варианту 2 методики после соответствующего разбавления экстракта погрешности измерения не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблицах 2, 3 зависимостям.

Предел обнаружения МЦПА составляет 2 мкг/дм^3, 2,4-Д - 0,03 мкг/дм^3 при измерении по варианту 1 и 1 мкг/дм^3 при измерении по варианту 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений массовой концентрации 2,4-Д, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Вариант измерения	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
1	От 0,05 до 2,0 включ.	0,002+0,08·X	0,003+0,098· X	0,003+0,078·X	0,007+0,20·X
2	От 2,0 до 10,0 включ.	0,3+0,022·X	0,4+0,031·X	0,3+0,025·X	0,8+0,062·X
	Св. 10,0 до 60,0 включ.	0,050·X	0,070·X	0,070·X	0,16·X

Таблица 3 – Диапазон измерений массовой концентрации МЦПА, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_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 3,0 до 200 включ.	0,7+0,06· X	0,9+0,08· X	0,7+0,06· X	1,8+0,16· X

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

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Хроматограф газовый Цвет-500, Цвет-800, Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2 или другой с электронозахватным детектором любого типа (далее - ЭЗД) и пламенно-ионизационным детектором (далее - ПИД).

4.1.2 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

4.1.3 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с пределом взвешивания 500 г.

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

4.1.5 Государственные стандартные образцы (далее – ГСО): ГСО 7648-99 или ГСО 9105-2008 состава пестицида 2,4-Д (2,4-Д, кислота); ГСО 8627-2004 состава пестицида МЦПА; ГСО 7304-96, раствор 2,4-Д в ацетоне, 0,1 г/дм^3.

4.1.6 Секундомер механический по ГОСТ 8.423-81.

4.1.7 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ – 1 шт., 50 $см^3$ – 3 шт., 100 $см^3$ – 2 шт.

4.1.8 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1,2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ – 7 шт., 2 $см^3$ – 3 шт., 5 $см^3$ – 7 шт.

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

4.1.10 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 $см^3$ –1 шт., 25 $см^3$ – 3 шт., 100 $см^3$ – 3 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 3 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.11 Пробирки градуированные исполнения 2 с притертыми пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 5 $см^3$ – 20 шт.;10 $см^3$ – 20 шт.

4.1.12 V-виалы (микрореакционные сосуды) с коническим дном, с оцифровкой, с наименьшим делением 0,1- 0,3 $см^3$ вместимостью 1 -2 $см^3$ (например, № 33295 по каталогу фирмы «Supelco») — 6 шт. ; с наименьшим делением 1 $см^3$ вместимостью 3- 5 $см^3$ (например, № 33297 и № 33299 по каталогу фирмы «Supelco»)– 6 шт.

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

4.1.14 Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 10 или 25 $см^3$ – 6 шт., 500 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 6 шт.

4.1.15 Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром: 25 мм – 4 шт., 36 мм – 2 шт., 56 мм – 2 шт., 75 мм – 1 шт.

4.1.16 Стаканы, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82, вместимостью: 250 $см^3$ – 2 шт.; 600 $см^3$ – 6 шт.

4.1.17 Колонки газохроматографические стеклянные длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм или кварцевые капиллярные колонки НР-5, НР-50+, НР-1701 или аналогичные другой марки длиной 25 - 30 м, диаметром 0,32 мм с толщиной плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм (далее – капиллярная колонка).

4.1.18 Чашки выпарительные № 4 или 5 по ГОСТ 9147-80 - 2 шт.

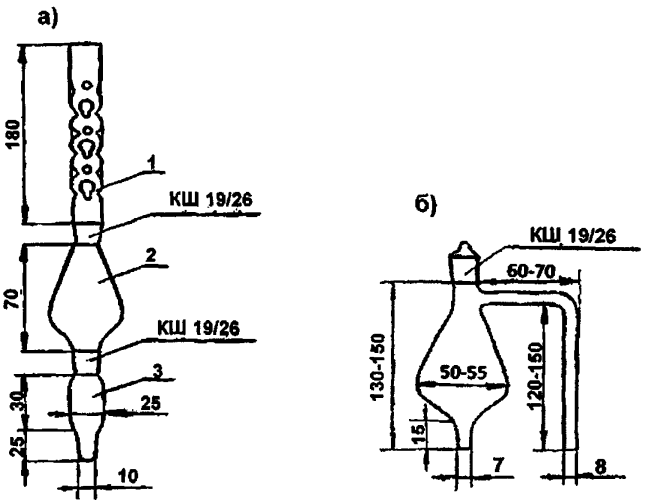
4.1.19 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-14/8 или СВ-19/9 - 2 шт., СВ 24/10- 2 шт., СВ 34/12- 1 шт.

4.1.20 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.

4.1.21 Холодильник типа ХПТ, исполнения 2 (холодильник обратный) по ГОСТ 25336-82 – 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

4.1.22 Установка из стекла группы ТС для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см^3, дефлегматор длиной не менее 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 исполнения 1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82, термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23, длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по ТУ 25-2021.007-88.

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

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

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

4.1.26 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 4-5 мм длиной 18 - 20 см.

4.1.27 Посуда стеклянная для отбора проб и хранения растворов вместимостью 100; 250; 500; 1000 см^3.

4.1.28 Шпатели по ГОСТ 9147-80 - 2 шт.

4.1.29 Генератор водорода любого типа, вырабатывающий водород марки «А» по ГОСТ 3022-80.

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 терморегулируемая любого типа (например, ТБ-6/24, ЛАБ-ТБ-4).

4.1.35 Электроплитка 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 Хромосорб W-HP или Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесённой неподвижной фазой SE-30, SE-54, OV-17 или XE-60.

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

4.2.3 Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

4.2.4 Диэтиловый эфир по ТУ 2600-001-43852015-10, ч.д.а.

4.2.5 Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87.

4.2.6 Бор трёхфтористый-метанол, комплекс (14-15 % BF_3), по ТУ 6-09-15-404-79, ч. (реактив используется при определении по варианту 1)

4.2.7 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

4.2.8 Натрий сернокислый, безводный (сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

4.2.9 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.10 Калия гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а.

4.2.11 Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат натрия) по ГОСТ 4201-79, х.ч. или ч.д.а.

4.2.12 Калий сернистокислый пиро (дисульфит калия) по ТУ 6-09-5312-86, ч.д.а.

4.2.13 Натрий хлористый (хлорид натрия) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.

4.2.14 Кальций окись (оксид кальция) по ГОСТ 8677-76, ч.д.а.

4.2.15 Универсальная индикаторная бумага pH 1-12 по ТУ 6-09-1181-76.

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

4.2.17 Уголь активный БАУ-А по ГОСТ 6217-74.

4.2.18 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.19 Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

4.2.20 Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

4.2.21 Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5-6 мм.

Примечание - Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 3.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений основано на извлечении гербицидов из подкисленной пробы воды экстракцией диэтиловым эфиром. Выделенные МЦПА и 2,4-Д этерифицируют с помощью комплекса бор трёхфтористый-метанол при выполнении измерений по варианту 1 или этиловым спиртом в присутствии серной кислоты при выполнении измерений по варианту 2. Эфиры МЦПА и 2,4-Д извлекают из реакционной смеси гексаном и количественно определяют газохроматографическим методом. При экстракции из кислой среды присутствующие в воде натриевые и аммониевые соли МЦПА и 2,4- Д гидролизуются до соответствующих кислот и определяются в сумме.

Идентификацию эфиров МЦПА и 2,4-Д осуществляют по временам удерживания, расчёт концентрации проводят по соотношению высот или площадей их хроматографических пиков на хроматограммах градуировочных растворов и пробы.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д 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, 3, 4 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.

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

6.6 Градуировочные растворы и экстракты гербицидов, а также 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 допускают лиц с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 2 лет, владеющих техникой газохроматографического анализа и освоивших 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

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д 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 пробоотборника пробу без фильтрования переносят в стеклянные бутыли вместимостью 0,5 - 1 $дм^3$ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой (или алюминиевой фольгой) корковыми или полипропиленовыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается.

Экстрацию проб воды, предназначенных для определения в них МЦПА и 2,4-Д желательно выполнить в день отбора пробы. Допускается хранение водных проб при температуре (5±2) °С не более 5 сут.

Осушенные безводным сульфатом натрия эфирные экстракты в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре (5±2) °С не более 5 сут, сухие остатки после упаривания эфирных экстрактов - до 30 сут.

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Сульфат натрия безводный

Перед использованием сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при температуре 350-400 °С в течение 8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в эксикаторе.

9.2.2 Раствор сульфата натрия, 10 %-ный

Растворяют 20 г безводного сульфата натрия в 180 $см^3$ дистиллированной воды. После приготовления раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 10 $см^3$ гексана в течение 5 мин. Гексановый слой отбрасывают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более недели.

9.2.3 Раствор гидрокарбоната и сульфата натрия

Растворяют 1 г гидрокарбоната натрия в 180 $см^3$ дистиллированной воды. После растворения гидрокарбоната натрия в этом же растворе растворяют 20 г безводного сульфата натрия. Полученный раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 10 $см^3$ гексана. Гексановый слой отбрасывают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более недели.

9.2.4 Раствор дисульфита калия, 10 %-ный

Растворяют 10 г дисульфита калия в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Применяют свежеприготовленный раствор.

9.2.5 Раствор гидроксида натрия, 5 г/$дм^3$

Растворяют 0,5 г гидроксида натрия в 100 $см^3$ насыщенного раствора хлорида натрия.

9.2.6 Насыщенный раствор хлорида натрия

Растворяют 140 г хлорида натрия в 400 $см^3$ дистиллированной воды.

9.2.7 Диэтиловый эфир

9.2.7.1 Перед употреблением диэтиловый эфир очищают от органических перекисей и прочих примесей. Для очистки используют одну из процедур, изложенных в 9.2.7.2 и 9.2.7.3. Для экстракции применяют свежеперегнанный диэтиловый эфир.

9.2.7.2 Диэтиловый эфир наливают в сухую склянку с навинчивающейся пробкой (целесообразно использовать склянку из-под растворителей) и добавляют к нему от 3 до 5 г гидроксида натрия или калия.

Склянку плотно закрывают пробкой и оставляют, периодически перемешивая содержимое склянки встряхиванием. Если менее, чем через 1 ч после добавления гидроксида натрия (калия) он полностью растворился в выделившейся из диэтилового эфира воде, то добавляют ещё одну порцию гидроксида натрия (калия). Повторяют процедуру до тех пор, пока очередная порция гидроксида натрия (калия) или часть её через 1,0-1,5 ч при периодическом встряхивании склянки останется нерастворившейся. После этого содержимому склянки дают отстояться и переливают диэтиловый эфир в другую такую же склянку так, чтобы в неё не попал водный слой.

К диэтиловому эфиру вновь добавляют около 5 г гидроксида натрия (калия), плотно закрывают склянку и оставляют примерно на 2 сут, периодически встряхивая. Затем диэтиловый эфир фильтруют через 10-15 г прокалённого сульфата натрия, помещённого в лабораторную воронку на подложку из промытой гексаном ваты, и перегоняют на водяной бане.

9.2.7.3 Диэтиловый эфир наливают в делительную воронку и приливают раствор дисульфита калия из расчета 10 $см^3$ раствора восстановителя на 100 $см^3$ диэтилового эфира. Содержимое в делительной воронке оставляют на 50 мин, периодически встряхивая. Затем водный слой отбрасывают, а слой эфира дважды промывают раствором гидроксида натрия в насыщенном растворе хлорида натрия и ещё 2-3 раза насыщенным раствором хлорида натрия объемами по 10 $см^3$ раствора на каждые 100 $см^3$ эфира. Затем диэтиловый эфир фильтруют через 10-15 г прокалённого сульфата натрия, помещённого в лабораторную воронку на подложку из промытой гексаном ваты, и перегоняют на водяной бане.

9.2.8 Оксид кальция

Перед употреблением для осушения этилового спирта оксид кальция прокаливают при температуре 350 °С в течение 5 ч.

9.2.9 Спирт этиловый, абсолютный

Для получения абсолютного этилового спирта его кипятят в колбе с обратным холодильником над прокалённым оксидом кальция (25 г оксида на каждые 100 $см^3$ этанола) в течение 3 ч, после чего перегоняют с применением дефлегматора. Выход абсолютного спирта около 70 %. Абсолютный спирт хранят в герметично закрытой склянке при комнатной температуре не более 3 мес и используют для этерификации 2,4-Д и МЦПА по варианту 2.

9.2.10 Дистиллированная вода, очищенная гексаном

К 1 $дм^3$ дистиллированной воды, помещенной в делительную воронку, добавляют 15-20 $см^3$ гексана и встряхивают воронку в течение 3 мин.

Дают содержимому воронки отстояться После полного разделения слоёв водный слой помещают в в склянку с притертой пробкой, а гексановый экстракт отбрасывают.

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 на 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

9.4.1 Стеклянную хроматографическую колонку внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м промывают последовательно ацетоном и гексаном, сушат при температуре 170-200 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой SE-30, SE-54, OV-17 или XE-60.

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

9.4.3 Заполненную стеклянную хроматографическую колонку (далее - набивная колонка) закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку 35-45 см ^{3}/мин, выдерживают колонку при температуре 60-70 °С в течение 20-30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2-3 град/мин до 230-250 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8 ч.

9.5 Подготовка хроматографа

9.5.1 Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования набивной колонки её подсоединяют к детектору, устанавливают расход газа-носителя (азота) через колонку 35-45 $см^3$ /мин и проверяют герметичность соединений. Кондиционирование капиллярной колонки проводят в соответствии с рекомендациями производителя в прилагаемом паспорте.

9.5.2 Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. После выхода прибора на рабочий режим вводят в хроматограф несколько раз аликвоты градуировочных образцов (по 5-6 $мм^3$ в набивную и по 2 $мм^3$ - в капиллярную колонку) и проверяют эффективность разделения эфиров 2,4-Д и МЦПА. Объемы вводимых в хроматограф аликвот градуировочных образцов и проб должны быть одинаковы.

9.5.3 Условия хроматографирования, обеспечивающие наилучшее разделение пиков следует устанавливать свои для каждого конкретного хроматографа и колонки, исходя из приведённых ниже рекомендаций.

9.5.3.1 Для набивной колонки:

- температура испарителя .....от 220 °С до 240 °С;
- температура колонки ..... от 190 °С до 210 °С;
- температура детектора .....от 250 °С до 270 °С;
- расход азота через колонку .....от 35 до 45 $см^3$/мин;
- расход азота на поддув детектора в соответствии с руководством по эксплуатации данного хроматографа;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца) .....240 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе - в зависимости от измеряемых концентраций.

9.5.3.2 Для капиллярной колонки:

- температура испарителя .....от 230 °С до 250 °С;
- температура детектора .....от 260 °С до 280 °С;
- расход газа-носителя через колонку .....от 1,5 до 2 $см^3$/мин;
- деление потока .....от 1:5 до 1:10;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца) ..... 240 мм/ч;
- режим программирования температуры термостата колонки: изотерма при 80 °С в течение 1 мин, затем повышение температуры со скоростью от 10 °С/мин до 15 °С/мин; изотерма в диапазоне от 220°С до 250°С в течение 3-5 мин;
- расход азота на поддув детектора в соответствии с руководством по эксплуатации данного хроматографа;
- рабочий предел измерений на усилителе - в зависимости от измеряемых концентраций.

9.6 Приготовление градуировочных растворов МЦПА и 2,4-Д

9.6.1 Градуировочные растворы 2,4-Д и МЦПА готовят из аттестованных растворов 2,4-Д и МЦПА с массовой концентрацией 1,00 мг/см^3, или непосредственно из ГСО, содержащего раствор 2,4-Д или МЦПА в ацетоне.

Приготовление аттестованных растворов АР-МЦПА, АР-2,4Д из ГСО, содержащих сухие вещества гарантированной чистоты, осуществляют согласно приложению А.

9.6.2 Для приготовления градуировочного раствора 2,4-Д № 1 с массовой концентрацией 10,0 мкг/см^3 отбирают 1,0 см^3 аттестованного раствора АР-2,4-Д пипеткой вместимостью 1 см^3, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят ацетоном до метки и перемешивают. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

9.6.3 Для приготовления градуировочного раствора 2,4-Д № 2 с массовой концентрацией 0,50 мкг/см^3 отбирают 2,5 см^3 градуировочного раствора 2,4-Д № 1 градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3, переносят его в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят ацетоном до метки и перемешивают. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более недели.

9.6.4 Для приготовления градуировочного раствора МЦПА № 1 с массовой концентрацией 50,0 мкг/см^3 отбирают 5,0 см^3 аттестованного раствора АР-МЦПА пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см^3, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят ацетоном до метки и перемешивают. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

9.6.5 Для приготовления градуировочного раствора МЦПА № 2 с массовой концентрацией 10,0 мкг/см^3 отбирают 5,0 см^3 градуировочного раствора МЦПА № 1 пипеткой с одной отметкой вместимостью 5 см^3, переносят его в мерную колбу вместимостью 25 см^3, доводят ацетоном до метки и перемешивают. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более мес.

9.7 Приготовление градуировочных образцов

Градуировочные образцы, содержащие метиловые (вариант 1) или этиловые (вариант 2) эфиры 2,4-Д и МЦПА, готовят из градуировочных растворов 2,4-Д и МЦПА по схеме, приведенной в таблице 4. Для приготовления образцов в пробирку с притёртой пробкой вместимостью 10 см^3 градуированными пипетками вместимостью 1, 2 и 5 см^3 вносят указанные в таблице аликвоты градуировочных растворов, затем содержимое пробирки упаривают досуха под несильной струёй азота или очищенного воздуха на водяной бане при температуре от 40 до 45 °С.

Далее осуществляют этерификацию сухого остатка, извлечение метиловых или этиловых эфиров 2,4-Д и МЦПА в соответствии с 10.5.1 и 10.5.2.

Таблица 4 – Градуировочные образцы 2,4-Д и МЦПА

Номер градуировочного образца	Номер градуировочного раствора, используемого для приготовления градуировочного образца		Объем градуировочного раствора, вносимый в пробирку, $см^3$		Массовая концентрация в градуировочном образце, $мкг/см^3$	
	2,4-Д	МЦПА	2,4-Д	МЦПА	2,4-Д	МЦПА
1	2	-	0,10	-	0,05	-
2	2	-	0,40	-	0,20	-
3	2	-	1,00	-	0,50	-
4	2	2	2,00	1,00	1,00	10,0
5	1	2	0,20	2,00	2,00	20,0
6	1	1	0,50	0,80	5,00	40,0
7	1	1	1,00	1,20	10,0	60,0
8	1	1	3,00	2,00	30,0	100

Полученные гексановые экстракты используют в качестве градуировочных образцов. Содержание 2,4-Д и МЦПА в каждом из образцов приведено в таблице 4. Высоты или площади хроматографических пиков, отвечающих данному содержанию МЦПА и 2,4-Д в образцах, находят как среднее из 2-3 хроматографирований.

Градуировочные образцы хранят в холодильнике не более 5 сут.

10 Порядок выполнения измерений

При выполнении измерений выполняют следующие операции:

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 опыта берут 500 $см^3$ очищенной гексаном дистиллированной воды и обрабатывают ее согласно 10.3-10.6.

Если пики на хроматограмме холостого опыта совпадают по временам удерживания с пиками эфиров 2,4-Д или МЦПА, либо наблюдается высокое значение фонового сигнала, то необходимо путём постадийного исследования установить какой из реактивов или материалов загрязнён и провести его очистку или заменить этим же реактивом, но из другой партии. Растворители очищают перегонкой, растворы и материалы – промыванием (экстракцией) растворителями.

10.2 Предварительная очистка проб воды гексаном

Нефильтрованную пробу воды объемом 500 $см^3$ помещают в делительную воронку, добавляют 20 $см^3$ гексана, закрывают воронку пробкой и встряхивают её в течение 3 мин.

После экстракции содержимому воронки дают расслоиться в течение 15-30 мин. Водную фазу переносят в чистый химический стакан, из которого её возвращают в делительную воронку после ополаскивания последней дважды ацетоном объёмами по 15 - 20 $см^3$, или переносят в другую (чистую) делительную воронку. Гексановый экстракт отбрасывают.

10.3 Извлечение из воды МЦПА и 2,4-Д

В очищенную гексаном пробу воды в делительной воронке пипеткой вносят 2 $см^3$ концентрированной серной кислоты и содержимое воронки перемешивают. С помощью универсальной индикаторной бумаги проверяют величину pH подкисленной пробы воды. Если величина pH больше 2, в пробу добавляют еще 0,5-1,0 $см^3$ кислоты.

К подкисленной пробе воды добавляют 80-100 $см^3$ очищенного диэтилового эфира (объём эфира зависит от типа анализируемой воды и окружающей температуры и выбирается так, чтобы объём первого экстракта составлял 30-35 $см^3$) и экстрагируют пробу воды встряхиванием в течение 5 мин, периодически приоткрывая пробку делительной воронки.

Дают содержимому воронки расслоиться в течение 15-20 мин, затем водную фазу сливают в химический стакан, а эфирный экстракт переносят в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 $см^3$.

Пробу воды возвращают в делительную воронку и повторно экстрагируют 20 $см^3$ диэтилового эфира. После расслоения содержимого делительной воронки водную фазу отбрасывают, а второй экстракт объединяют с первым в конической колбе. Делительную воронку ополаскивают внутри дважды по 10 $см^3$ диэтилового эфира и промывные порции эфира также объединяют с экстрактом.

В колбу с объединенным эфирным экстрактом вносят небольшими порциями безводный сульфат натрия в количестве 4-5 г при постоянном перемешивании содержимого колбы. Затем эфирный экстракт фильтруют через предварительно смоченный диэтиловым эфиром слой безводного сульфата натрия (7-8 г), помещенного в воронку на подложку из обезжиренной медицинской ваты. Колбу, в которой был экстракт, обмывают дважды по 5 $см^3$ диэтилового эфира, фильтруя промывные порции диэтилового эфира через тот же слой безводного сульфата натрия, который затем дополнительно промывают 5 $см^3$ диэтилового эфира.

Весь фильтрат (экстракты и промывные порции диэтилового эфира) собирают в аппарат Кудерна-Даниша, колбу с Г-образным или колбу ротационного испарителя. Если экстракт необходимо оставить на хра-

нение, то фильтрат собирают в колбу с притёртой пробкой вместимостью 100 см^3.

10.4 Концентрирование экстракта

К аппарату Кудерна-Даниша, содержащему экстракт, полученный по 10.3, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню с температурой около 45°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 или обернуть стеклотканью). Экстракт упаривают до объёма, примерно, 0,5 см ^{3}. Удаление растворителя длится 15-20 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе.

Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают изнутри 3 см^3 диэтилового эфира, отсоединяют нижнюю пробирку с концентратом и её содержимое переносят в пробирку с притертой пробкой вместимостью 10 см^3, фильтруя через 2 г безводного сульфата натрия, помещённого в воронку на подложку из обезжиренной ваты. Пробирку аппарата дважды обмывают внутри диэтиловым эфиром объёмами примерно по 2 см^3 и промывные порции диэтилового эфира также пропускают через тот же слой сульфата натрия, который затем дополнительно промывают порцией диэтилового эфира объёмом 2 см^3.

Пробирку с фильтратом помещают на водяную баню с температурой 45 °С и её содержимое упаривают под струёй азота или воздуха почти досуха (примерно до 0,1 см^3), следя за тем, чтобы эфир в процессе его упаривания не переохлаждался. После этого вынимают пробирку из бани и упаривают эфир досуха под слабой струёй азота или воздуха.

Если эфирный экстракт собирали в колбу с притертой пробкой, то после перенесения содержимого колбы в аппарат Кудерна-Даниша колбу ополаскивают дважды по 2-3 см^3 диэтилового эфира, промывные порции эфира также помещают в аппарат Кудерна-Даниша и после этого осуществляют концентрирование.

Вместо аппарата Кудерна-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом при температуре водяной бани 40 °С (следует избегать бурного кипения содержимого колбы) или с помощью ротационного испарителя.

10.5 Этерификация МЦПА и 2,4-Д и извлечение эфиров

10.5.1 Метилирование МПЦА и 2,4-Д (вариант 1)

10.5.1.1 В пробирку с сухим остатком эфирного экстракта вносят 1 см^3 комплекса бор трёхфтористый-метанол. Пробирку закрывают при-

тёртой пробкой и помещают на водяную баню с температурой (55±2) °С на 20 мин.

10.5.1.2 Пробирку извлекают из водяной бани, охлаждают до комнатной температуры и вносят в неё 3 см^3 дистиллированной воды, очищенной гексаном. Содержимое пробирки слегка перемешивают, добавляют 3 см^3 гексана, вновь перемешивают круговыми движениями и переносят содержимое пробирки полностью в делительную воронку вместимостью 10 или 25 см^3, а в пробирку добавляют 2 см^3 гексана и ополаскивают стенки пробирки.

Воронку закрывают пробкой и энергично встряхивают в течение 2 мин. Дают смеси расслоиться, водный слой как можно полнее переносят в другую делительную воронку такой же вместимости, приливают в нее 2 см^3 гексана из пробирки и повторяют экстракцию. После расслоения водный слой отбрасывают, а гексановый экстракт переносят в первую воронку. К объединенному гексановому экстракту приливают 3 см^3 0,5 %-ного раствора гидрокарбоната натрия. Делительную воронку закрывают пробкой, несколько раз встряхивают и после разделения слоёв водный слой отбрасывают. После этого гексановый экстракт промывают, встряхивая с 3 см^3 10 %-ного раствора сульфата натрия. После разделения слоёв водный слой как можно полнее отбрасывают, а гексановый экстракт фильтруют через 1,0-1,5 г безводного сульфата натрия, помещенного в воронку на подложку из обезжиренной ваты и предварительно смоченного гексаном. Делительную воронку ополаскивают 2-3 раза по 0,5 см^3 гексана и пропускают промывные порции гексана через тот же слой безводного сульфата натрия, который затем дополнительно промывают 1 см^3 гексана. Фильтрат собирают в градуированную пробирку с притёртой пробкой вместимостью 5 см^3. Объём фильтрата в пробирке доводят до 1,0 см^3 упариванием его струёй азота или очищенного воздуха на водяной бане при температуре от 65 °С до 70 °С.

10.5.2 Этилирование МПЦА и 2,4-Д (вариант 2)

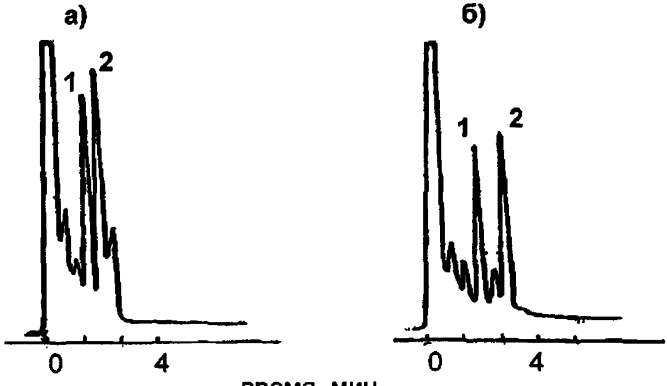
В пробирку с сухим остатком эфирного экстракта вносят 1 см^3 абсолютного этилового спирта и, после растворения сухого остатка, 0,5 см^3 концентрированной серной кислоты. Пробирку закрывают притёртой пробкой, содержимое пробирки перемешивают и помещают пробирку на водяную баню с температурой (85±1) °С на 20 мин. Затем вынимают пробирку из водяной бани и далее извлекают и концентрируют эфиры согласно в 10.5.1.2.

Примечание – вместо пробирок процедура метилирования или этилирования может быть выполнена в V – виалах номинальной вместимостью 3-5 см^3. В этом случае воду и гексан для первой экстракции добавляют поочередно.

10.6 Хроматографирование

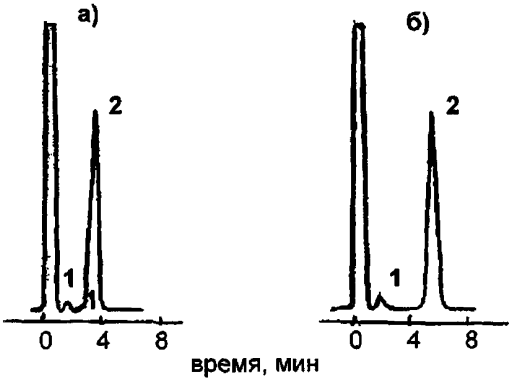
В испаритель хроматографа вводят аликвоту гексанового экстракта градуировочного образца (5-6 мм^3 при использовании набивной колонки и 2 мм^3 при использовании капиллярной колонки) и записывают хроматограмму. Устанавливают времена удерживания определяемых компонентов по результатам 2-3 хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно после выхода хроматографа на рабочий режим.

Характерные хроматограммы градуировочных образцов, содержащих метиловые эфиры МЦПА и 2,4-Д и этиловый эфир 2,4-Д при выполнении измерении с использованием набивных колонок и ЭЗД, представлены на рисунках 1 и 2 соответственно. На рисунках 3 и 4 представлены хроматограммы, полученные с использованием капиллярных колонок, ЭЗД и ПИД. Выполнение измерений МЦПА в пробах с концентрацией менее 100 мкг/дм^3, которым соответствуют градуировочные образцы № 4 – 6, следует проводить только с использованием ПИД и капиллярных колонок. При более высоких концентрациях МЦПА допустимо определять по варианту 1 совместно с 2,4-Д на хроматографе с ЭЗД, используя как капиллярные, так и набивные колонки. При использовании разных детекторов вначале следует провести измерения с ЭЗД, затем с ПИД.



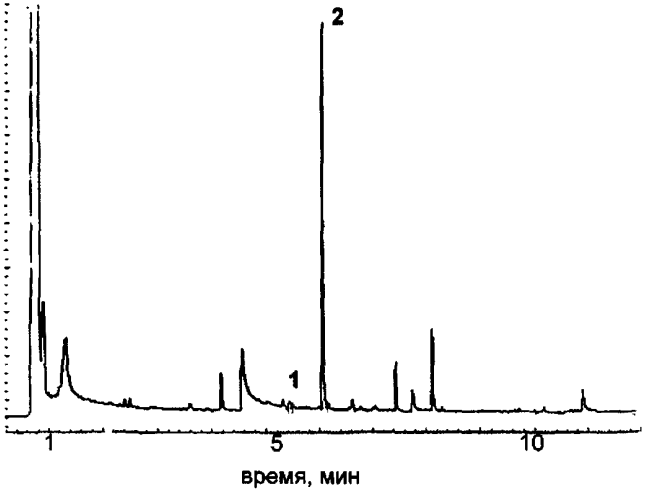
1 – МЦПА; **2** - 2,4-Д

Рисунок 1 - Хроматограммы метиловых эфиров МЦПА и 2,4-Д при использовании набивной колонки с неподвижной фазой SE-30 (а) и ХЕ-60 (б) и ЭЗД



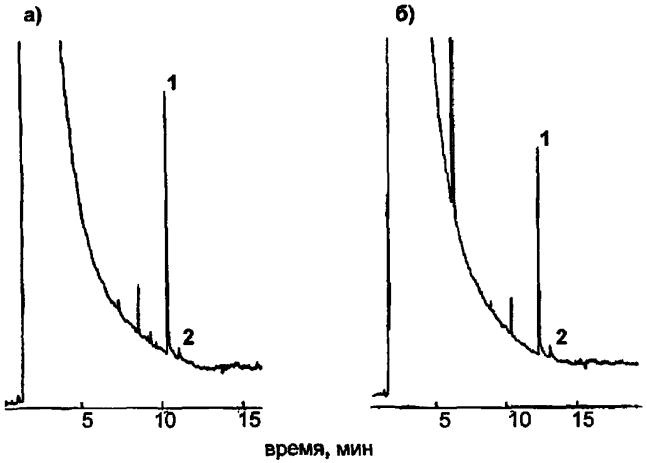
1- примесь; 2 – этиловый эфир 2,4-Д

Рисунок 2- Хроматограммы этилового эфира 2,4-Д при использовании набивных колонок с неподвижными фазами SE-30 (а) и XE-60 (б) и ЭЗД



1 – МЦПА; **2** - 2,4-Д

Рисунок 3 - Хроматограмма этиловых эфиров МЦПА и 2,4-Д при использовании капиллярной колонки с неподвижной фазой HP 50+ и ЭЗД



1 – МЦПА; 2 - 2,4-Д

Рисунок 4 - Хроматограммы метиловых эфиров (а) и этиловых эфиров (б) МЦПА и 2,4-Д при использовании капиллярной колонки с неподвижной фазой HP1701 и ПИД

После градуировочных образцов в испаритель хроматографа вводят гексановые экстракты, полученные при анализе пробы воды. Объемы вводимых в хроматограф аликвот градуировочного образца и пробы должны быть одинаковы. МЦПА и 2,4-Д идентифицируют, сравнивая времена удерживания их эфиров на хроматограмме градуировочного образца с временами удерживания пиков на хроматограммах проб. Хроматографирование каждого экстракта следует выполнить 2-3 раза. Если расхождение между параллельными измерениями высот (площадей пиков) не превышает 10 % от среднего значения, за результат принимают среднее значение. В противном случае продолжают измерения до получения результатов, отвечающих этому условию.

Если на хроматограмме пробы, полученной с использованием ПИД, при объеме экстракта 1,0 $см^3$ пик метилового или этилового эфира МЦПА не обнаружен, либо его высота меньше, чем высота пика градуировочного образца № 4, экстракт из пробирки количественно переносят в V-виалу вместимостью 1- 2 $см^3$, ополаскивая пробирку примерно 0,2 $см^3$ гексана, и осторожно упаривают экстракт в виале до объема 0,1 или 0,3 $см^3$ в зависимости от того, какому объему соответствует наименьшее деление виалы, и повторяют хроматографирование. Упаривание следует вести под слабым током воздуха без нагревания.

Оцифровка V-виал может быть неточной, поэтому для минимизации погрешности их следует предварительно откалибровать. Для этого взвешивают чистую, сухую V-виалу (без пробки) на весах высокого класса точности, приливают пипеткой дистиллированную воду до нужного деления шкалы так, чтобы нижний край мениска совпадал с делением шкалы и вновь взвешивают. Находят разницу масс пустой V-виалы и V-виалы с дистиллированной водой и принимают ее за объем, соответствующий данному делению. Процедуру повторяют 3-4 раза и за результат принимают среднее арифметическое из измеренных величин.

При выполнении хроматографического анализа следует использовать для идентификации и количественных измерений градуировочные образцы, для которых высоты (площади) пиков на хроматограммах наиболее близки к высотам (площадям) соответствующих пиков на хроматограммах экстрактов проб. Однако, при очень низких концентрациях МПЦА и 2,4-Д в пробе, для более корректной идентификации можно использовать дополнительно градуировочные образцы с более высокой их концентрацией.

Если высота (площадь) пика МПЦА и 2,4-Д на хроматограмме экстракта пробы превышает высоту (площадь) пика соответствующего пика на хроматограмме градуировочного образца № 8 (с наибольшей концентрацией), следует разбавить экстракт таким образом, чтобы концентрация определяемого компонента в разбавленном экстракте была ниже его концентрации в образце № 8, но выше концентрации в образце № 6.

10.7 Определение коэффициента потерь

В процессе проведения процедуры анализа проб воды (в том числе при упаривании экстрактов в случае измерения низких концентраций МЦПА с ПИД) происходит некоторая потеря МЦПА и 2,4-Д. Во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают концентрацию МЦПА и 2,4-Д, введен коэффициент b, учитывающий эти потери. Величина потерь зависит, главным образом, от применяемого оборудования для концентрирования экстрактов, в меньшей степени - от типа анализируемой природной воды, ее минерализации и т.д.

Для определения коэффициента потерь в две делительные воронки вносят по 500 $см^3$ природной воды определенного типа. В одну из воронок пипеткой добавляют 1,0 $см^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией МЦПА 10,0 $мкг/см^3$ и 2,0 $см^3$ градуировочного раствора массовой концентрацией 2,4-Д 0,50 $мкг/см^3$. Содержимое воронки перемешивают. Затем обе пробы анализируют по варианту 1 или варианту 2, применяя то оборудование для концентрирования экстрактов, которое используется в данной лаборатории.

Описанную процедуру повторяют 3-4 раза. Рассчитывают коэффициенты потерь МЦПА и 2,4-Д по формуле

$$b = \frac{C_д}{X' - X}, \quad (1)$$

где $C_д$ – массовая концентрация добавки МЦПА и 2,4-Д к пробе воды, мкг/дм^3;

X' – массовая концентрация МЦПА и 2,4-Д в пробе воды с добавкой (среднее арифметическое из 3-4 измерений), мкг/дм^3;

X – массовая концентрация МЦПА и 2,4-Д в пробе воды без добавки (среднее арифметическое из 3-4 определений), мкг/дм^3.

Массовую концентрацию МЦПА и 2,4-Д в пробах воды с добавками и без добавок X' и X, соответственно, находят по формулам (2) или (3) при b=1.

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

Ориентировочные величины b, полученные при метрологической аттестации методики, составляют для МЦПА - 1,20, для 2,4-Д – 1,24 (с метилированием) и 1,27 (с этилированием).

10.8 Мешающие влияния и их устранение

Мешающее влияние ряда веществ (хлорорганические пестициды, эфиры галогенированных кислот, углеводороды и др.) практически устраняется при предварительной очистке пробы воды гексаном по 9.2.

Содержащиеся в этиловом спирте посторонние соединения в условиях этерификации по варианту 2 образуют неидентифицированные соединения, обуславливающие размытый хроматографический пик в области выхода пиков этиловых эфиров МЦПА и 2,4-Д при измерениях на ЭЗД. Очистка этилового спирта в значительной степени снижает это мешающее влияние и позволяет осуществлять определение 2,4-Д в виде этилового эфира. Однако, остающиеся в этиловом спирте после его очистки вещества существенно мешают определению МЦПА в виде этилового эфира из-за того, что отклик ЭЗД на этиловый эфир МЦПА невелик. Поэтому определение МЦПА в виде этилового эфира возможно только при использовании ПИД.

11 Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию МЦПА и 2,4-Д в анализируемой пробе воды X, мкг/дм^3, рассчитывают по формулам

$$X = \frac{C_{ст} \cdot S_x \cdot V_1 \cdot b}{S_{ст} \cdot V_2} \cdot \eta, \quad (2)$$

или

$$X = \frac{C_{ст} \cdot h_x \cdot V_1 \cdot b}{h_{ст} \cdot V_2} \cdot \eta \quad (3)$$

где $C_{ст}$ – массовая концентрация МЦПА и 2,4-Д в градуировочном образце, мкг/см^3;

$S_x(h_x)$ – площадь, см^2, (высота, см) пика метилового или этилового эфира МЦПА и 2,4-Д на хроматограмме пробы,

V_1 – объём гексанового экстракта эфиров МЦПА и 2,4-Д из анализируемой пробы, см^3;

$S_{ст}(h_{ст})$ – площадь, см^2, (высота, см) пика метилового или этилового эфира МЦПА и 2,4-Д на хроматограмме градуировочного образца;

V_2 – объём пробы воды, взятый для анализа, дм^3;

b – коэффициент, учитывающий потери МЦПА и 2,4-Д в процессе анализа;

η – степень разбавления экстракта (если разбавление не проводилось, η=1).

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 - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации МЦПА или 2,4-Д (см. таблицу 2).

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

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля 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 Для проведения оперативного контроля погрешности в две делительных воронки помещают по 500 $см^3$ природной или очищенной сточной воды. В одну из воронок вносят добавку МЦПА и 2,4-Д, используя градуировочные растворы (см. 8.6). Добавка не должна превышать концентрацию МЦПА и 2,4-Д в исходной пробе более чем в два раза. Если в исходной пробе МЦПА и 2,4-Д отсутствуют, используют добавку, равную удвоенной минимально определяемой концентрации по используемому в лаборатории варианту определения.

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

$$К_к = | X' - X - C |, \quad (6)$$

где X' – результат контрольного измерения массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в пробе с известной добавкой, мкг/$дм^3$;

X – результат измерения массовой концентрации гербицида в рабочей пробе, мкг/$дм^3$;

C – концентрация добавки, мкг/$дм^3$.

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

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

где $\Delta_{лх}'$,– значения характеристики погрешности результатов измерений установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в пробе с добавкой, мкг/дм^3;

$\Delta_{лх}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д 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

$$K_к \le K, \quad (8)$$

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

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R. \quad (9)$$

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

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

Приложение А
(обязательное)

Методика приготовления аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4-Д для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д газохроматографическим методом

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4-Д, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в природных и очищенных сточных водах газохроматографическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Аттестованное значение массовой концентрации МПЦА или 2,4-Д в аттестованных растворах АР-МЦПА и АР-2,4-Д составляет 1,00 мг/см^3, границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации при принятой вероятности Р=0,95 равны ± 0,011 мг/см^3.

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

А.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

А.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см^3 – 2 шт.

А.3.3 Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 см^3 – 1 шт.

А.3.4 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-14/8 или СВ 19/9 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

А.3.5 Воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336-82, диаметром 36 мм – 2 шт.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Государственные стандартные образцы (далее – ГСО): ГСО 7648-99 или ГСО 9105-2008 состава 2,4-Д (2,4-Д, кислота); ГСО 8627-2004 состава МЦПА или препараты МЦПА и 2,4-Д гарантированной сте-

пени чистоты, импортные с содержанием основного вещества не менее 99 %.

А.4.2 Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.5.1 Перед проведением операций по приготовлению растворов необходимо препараты МПЦА и 2,4-Д и ацетон выдержать в течение двух часов в рабочем помещении.

А.5.2 Для приготовления аттестованных растворов АР-МЦПА и АР- 2,4-Д на весах высокого класса точности отвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 0,050 г каждого из препаратов.

Количественно переносят навески из бюксов через воронки в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$, тщательно промывая бюксы ацетоном из пипетки. Добавляют в колбу примерно на 3/4 объема ацетон и растворяют препараты в течение 2 ч, затем доводят до метки ацетоном и перемешивают.

Полученным растворам приписывают массовую концентрацию МЦПА и 2,4-Д 1,00 $мг/см^3$.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4Д

Аттестованное значение массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д, $мг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V}, \qquad (А.1)$$

где m – масса навески МЦПА или 2,4-Д, г;

V – вместимость мерной колбы, $см^3$.

Расчет погрешности приготовления аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4-Д, Δ, $мг/см^3$ выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (А.2)$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества гербицида, приписанная реактиву, %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, $см^3$.

Погрешность приготовления аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4-Д равна

$$\Delta = 1{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0002}{0{,}050}\right)^2 + \left(\frac{0{,}12}{50}\right)^2} = 0{,}011 \text{ мг/см}^3.$$

А.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях. Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

А.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее года.

А.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.10 Условия хранения

Аттестованные растворы АР-МЦПА и АР-2,4-Д следует хранить в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 6 мес.

Лист регистрации изменений

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

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
E-mail gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО
об аттестации методики измерений № 438.01.00175-2010

Методика измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в водах газохроматографическим методом,

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр. Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону, 344090

и регламентированная РД 52.24.438-2011 Массовая концентрация МЦПА и 2,4-Д в водах. Методика измерений газохроматографическим методом (32 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96-2009.

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 1-4.

Таблица 1 – Диапазон измерений массовой концентрации 2,4-Д, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Вариант измерения	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
1	От 0,05 до 2,0 включ.	0,002+0,08·X	0,003+0,098· X	0,003+0,078·X	0,007+0,20· X
2	От 2,0 до 10,0 включ.	0,3+0,022·X	0,4+0,031·X	0,3+0,025·X	0,8+0,062·X
	Св. 10,0 до 60,0 включ	0,05·X	0,07·X	0,07·X	0,16·X

Таблица 2 – Диапазон измерений массовой концентрации МЦПА, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности Р=0,95

Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_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 3,0 до 200 включ.	0,7+0,06· X	0,9+0,08· X	0,7+0,06· X	1,8+0,16· X

Таблица 3 - Диапазон измерений массовой концентрации 2,4-Д, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности Р=0,95

Вариант измерения	Диапазон измерений массовых концентраций, X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3
1	От 0,05 до 2,0 включ.	0,006+0,22·X	0,008+0,27· X
2	От 2,0 до 10,0 включ. Св. 10,0 до 60,0 включ.	0,3+0,022·X 0,14·X	0,4+0,031·X 0,19·X

Таблица 4 - Диапазон измерений массовой концентрации МЦПА, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности Р=0,95

Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, мкг/дм^3
От 3,0 до 200 включ.	1,9+0,17· X	2,5+0,22· 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 52.24.438-2011.

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

Дата выдачи свидетельства 07.09.2010 г.

Директор А.М. Никаноров

Метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru