МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

*Федеральная служба по гидрометеорологии*
и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**

**РД 52.24.414–2012**

# МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ПРОПАНИЛА И ЕГО МЕТАБОЛИТА3,4-ДИХЛОРАНИЛИНА В ВОДАХ

## Методикаизмерений 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; О.А.Михайленко

3 СОГЛАСОВАН с ФГБУ «НПО «Тайфун» 10.11.2012
и УМЗА Росгидромета23.12.2012

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 26.12.2012

5 АТТЕСТОВАНФГБУ«ГХИ», свидетельство об аттестации методики измерений № 414.01.00175-2011от25.04.2011

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.414-2012 от 10.01.2012

7 ВЗАМЕН РД 52.24.414--95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации пропанила и его метаболита 3,4-дихлоранилина 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 ..... 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства ..... 3
4.2 Реактивы и материалы ..... 5
5 Метод измерений ..... 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды ..... 7
7 Требования к квалификации операторов ..... 7
8 Требования к условиям измерений ..... 7
9 Отбор и хранение проб ..... 9
10 Подготовка к выполнению измерений ..... 9
10.1 Приготовление растворов и реактивов ..... 9
10.2 Приготовление градуировочных растворов ..... 10
10.3 Подготовка набивной хроматографической колонки ..... 11
10.4 Приготовление градуировочных образцов ..... 11
10.5 Приготовление фильтра для очистки воздуха ..... 13
10.6 Подготовка хроматографа ..... 14
11 Порядок выполнения измерений ..... 15
11.1 Холостое измерение ..... 15
11.2 Очистка проб воды гексаном ..... 15
11.3 Извлечение пропанила и 3,4 –ДХА ..... 15
11.4 Концентрирование экстракта ..... 16
11.5 Ацилирование 3,4-ДХА ..... 16
11.6 Хроматографирование экстрактов ..... 17
11.7 Определение коэффициента потерь ..... 17
11.8 Устранение мешающих влияний ..... 18
12 Обработка результатов измерений ..... 18
13 Оформление результатов измерений ..... 19
14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории ..... 20
14.1 Общие положения ..... 20
14.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок ..... 20
15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости ..... 21
Приложение А (рекомендуемое) Регенерация хлороформа ..... 22
Приложение Б (рекомендуемое) Перекристаллизация дигидрофосфата калияи гидрофосфата натрия ..... 23
Приложение В (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованного раствора АР-ДХА для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации 3,4-ДХА газохроматографическим методом ..... 24

## *Введение*

Гербицид пропанил[N-(3,4-дихлорфенил)пропионамид, пропанид, простат, рогью, суркопур], относящийся к классу фениламинов, широко применяется в агрохимической практике для борьбы с сорной растительностью в посевах различных культур, что обусловливает его поступление в водные объекты с ливневым стоком с сельхозугодий, с грунтовыми водами, из оросительных систем и через атмосферу.

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

В окружающей среде пропанилмалоустойчив и довольно быстро разлагается в воде и почве до 3,4-дихлоранилина (3,4-ДХА), который по сравнению с пропанилом обладает значительно большей стойкостью и не менее токсичен. В почве и растениях из 3,4-дихлоранилина возможно образование высокотоксичного 3,3′,4,4′-тетрахлоразобензола. Поэтому, наряду с определением содержания приоритетного гербицида пропанила, целесообразен контроль содержания в природных водах также и 3,4-ДХА.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) пропанила и 3,4-ДХА в природных водах приведены в таблице 1.

Таблица 1 – ПДК пропанила и3,4-ДХА в природных водах

| Компонент | ПДК, мг/дм$^3$, в воде водных объектов | |
|---|---|---|
| | хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования | рыбохозяйственного назначения |
| Пропанил | 0,1 | 0,0003 |
| 3,4-ДХА | 0,05 | 0,001 |

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

# МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ПРОПАНИЛА И ЕГО МЕТАБОЛИТА3,4-ДИХЛОРАНИЛИНА В ВОДАХ Методика измерений газохроматографическим методом

Дата введения - 2012-01-20

## 1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации пропанилав диапазоне от 1,0 до 30 мкг/дм$^3$и 3,4-дихлоранилина (далее - 3,4-ДХА)в диапазонеот 1,5 до 20 мкг/дм$^3$в пробах природных и очищенных сточных вод газохроматографическим методом.

1.2При анализе проб воды с массовой концентрацией пропанила и 3,4-ДХА, превышающей верхнюю границу указанного в 1.1 диапазона, допускается выполнение измерений при разбавлении экстракта в соответствии с 11.6.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за загрязнением 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 разделах 4, А.3 и А.4 (Приложение А).

## 3 Требования к показателям точности измерений

3.1При соблюдении всех регламентируемых методикой условий выполнения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

| Компонент | Диапазон измерений массовых концентраций 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$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Пропанил | От 1,0 до 30 включ. | 0,1+0,09·X | 0,1+0,13·X | 0,1+0,10·X | 0,3+0,26·X |
| 3,4-ДХА | От 1,5 до 20 включ. | 0,1+0,12·X | 0,2+0,17·X | 0,1+0,14·X | 0,5+0,34·X |

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

Предел обнаружения пропанила составляет 0,3 мкг/дм$^3$, 3,4-ДХА-1 мкг/дм$^3$.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лаборатории 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 2000М,Хроматэк-Кристалл 5000.2,Цвет-800 или другой с электронозахватным детектором.

4.1.2Весы высокого (II) класса точности по ГОСТР 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 более1500 г, дискретность отсчета 0,01 г.

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

4.1.5 Термометр лабораторный по ГОСТ 29224-91с диапазоном измерения от 0 до 100 °С и ценой деления не более 1 °С.

4.1.6 Государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора пропанила в ацетоне ГСО 7314-96.

4.1.7 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью:25 $см^3$ – 7 шт., 50 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 3 шт.

4.1.8 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 или пробирки градуированные исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 14/23 по ГОСТ 1770-74 с пришлифованными стеклянными пробками вместимостью 10 $см^3$ – 5 шт.

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

4.1.10Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 0,5 $см^3$ – 2 шт., 1 $см^3$ – 6 шт., 2 $см^3$ – 2 шт., 5 $см^3$ – 6 шт.

4.1.11 Пробирки градуированные исполнения 2 с взаимозаменяемым конусом 14/23 по ГОСТ 1770-74 с пришлифованными стеклянными пробками вместимостью 5 $см^3$ – 10 шт.

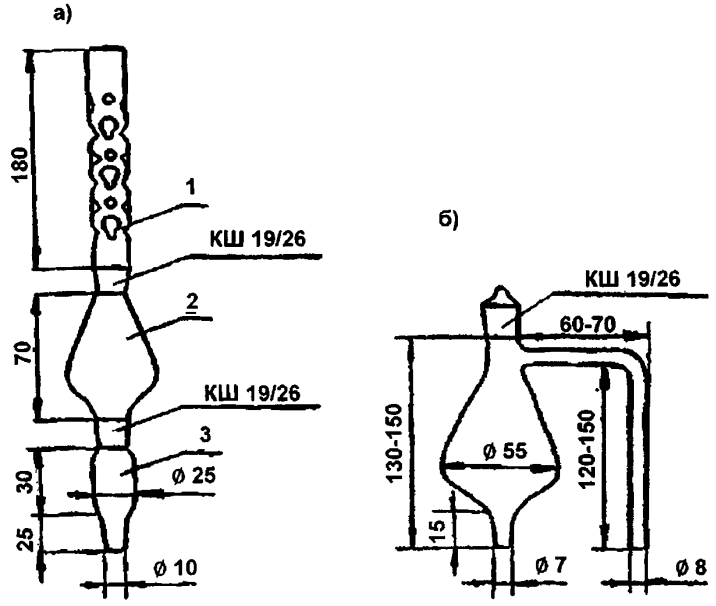
4.1.12 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 $см^3$ – 2 шт., 25 $см^3$ – 4 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 2 шт.

4.1.13Виалыстеклянные с завинчивающейся пробкой с герметичным тефлоновым вкладышем (импортные) вместимостью0,5 – 1,0 $см^3$ – 10 шт.

4.1.14 Колонки газохроматографические стеклянные длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм или кварцевые капиллярные колонки НР-1, 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).

4.1.15 Колбы конические, тип Кн, исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 14/23 по ГОСТ 25336-82 с пришлифованными стеклянными пробками вместимостью 100 см$^3$ – 6 шт.

4.1.16Устройство для концентрирования экстрактов: аппарат Кудерна-Даниша (рисунок 1а) или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 см$^3$ (рисунок 1б)– 4 шт.,или ротационный вакуумный испаритель ИР-1М поТУ 25-11-917-76 – 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

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

4.1.18 Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром: 36 мм – 1 шт., 56 мм – 6 шт.; 75 мм – 2 шт.

4.1.19 Стаканы, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 100 см$^3$ – 1 шт., 250 см$^3$ – 3 шт., 1000 см$^3$ – 2 шт.

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

4.1.21Чашка кристаллизационная цилиндрическая ЧКЦ, исполнения 1 или2 по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

4.1.22Склянка для промывания газов типа СПТ по ГОСТ 25336-82 – 1 шт.

4.1.23Чашки, тип ЧБН, исполнения 2 (чашки Петри) по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

4.1.24 Пипетки Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 10 шт.

4.1.25 Палочки стеклянные диаметром 5–6 мм – 3 шт.

4.1.26 Установка из стекла группы ТС для перегонки растворителей (круглодонная колба исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 $см^3$, дефлегматор высотой 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 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 термометра60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по ТУ 25-2021.007-88).

4.1.27Воронка фильтрующая ВФ исполнения 2 (ПОР 100 или 160) и колба с тубусом (Бунзена) исполнения 1,2 вместимостью 250–500 $см^3$ по ГОСТ 25336-82.

4.1.28 Ложка фарфоровые по ГОСТ 9147-80 № 1 или № 2 – 1 шт.

4.1.29 Посуда стеклянная (том числе темного стекла) для отбора проб и хранения растворов и реактивов вместимостью 50, 250, 1000 $см^3$.

4.1.30Генератор чистого водорода ГВЧ-12К по ЖНЛК 2.000.010.000 ТУ или ГВЧ-6 по ЖНЛК 2.000.0100 ТУ (при использовании капиллярных колонок).

4.1.31Микрокомпрессор аквариумный любого типа.

4.1.32 Насос вакуумный любого типа.

4.1.33Электроплиткапо ГОСТ 14919–83 с регулируемой мощностью нагрева.

4.1.34 Баня водяная.

4.1.35 Муфельная печь любого типа с диапазоном температур от 400 °С до 1100 °С.

4.1.36 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.37 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 3,4-дихлоранилин по ТУ 6–09–11–1325-79, ч., или импортный препарат, с содержанием основного вещества не менее 97%.

4.2.2Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция от 0,125 до 0,16 мм или от 0,16 до 0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы SE-30.

4.2.3Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция от 0,125 до 0,16 мм или от 0,16 до 0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы OV-17.

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

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

4.2.6 Хлороформ (трихлорметан) по ТУ 2631-066-44493179-01, х.ч.

4.2.7 Изооктан для хроматографии по ТУ 6-09-921-76, х.ч.

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

4.2.9 Натрий фосфорнокислый двузамещенный 12-водный (гидрофосфат натрия) по ГОСТ 4172-76, х.ч. или ч.д.а.

4.2.10 Калий фосфорнокислый однозамещенный(дигидрофосфаткалия) по ГОСТ 4198-75 , х.ч. или ч.д.а.

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

4.2.12Натрий сернокислый(сульфат натрия) по ГОСТ 4166-76, ч.д.а.

4.2.13Трифторуксусный ангидрид по ТУ 6-09-4135-75, ч., или хлорангидридгептафторомасляной кислоты,импортный.

4.2.14 Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181-76.

4.2.15 Азот нулевой марка «А» по ТУ 6-21-39-96 или азот газообразный особой чистоты 1-й сорт по ГОСТ 9293-74.

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

4.2.17 Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

4.2.18Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром от 5 до 6 мм.

4.2.19 Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

4.2.20 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.21 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

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 пропанила и 3,4-ДХАхроматографическим методом основано на их извлечении из пробы воды хлороформом, концентрировании экстракта, ацилировании 3,4-ДХА в экстракте трифторуксусным ангидридом или хлорангидридом гептафторомасляной кислоты до соответствующего анилидас последуюшим газохроматографическим определением на хроматографе с электронозахватным детектором.

Идентификацию определяемых веществ проводят по временам удерживания, количественный расчёт их концентрации проводят по соотношению высот (площадей) хроматографических пиков на хроматограммахградуировочных образцов и экстрактов проб воды.

## 6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

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

6.6 Градуировочные растворы и экстракты пропанила и 3,4- ДХА, а также сливы органических растворителей, содержащих определяемые вещества, собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам. Сливы хлороформа, не содержащие определяемых веществ, собирают в отдельную темную склянку и затем регенерируют согласно приложению А.

## 7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием, либо 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 Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации пропанила и 3,4- ДХА производят 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 пробоотборного устройства пробу переносят в стеклянные бутыли вместимостью 1 $дм^3$ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой корковыми или полиэтиленовыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается. Пробы не фильтруют.

Пробы воды, предназначенные для определения пропанила и 3,4-ДХА, анализируют в день отбора или консервируют добавлением концентрированной серной кислоты до величины pH 5 по универсальной индикаторной бумаге. Подкисленные пробы хранят при температуре от 5°С до $7^0$С не более 15сут., при комнатной температуре в темноте до 7сут. Перед проведением анализа пробу нейтрализуют до величины pH 6-7 по универсальной индикаторной бумаге 10%-ным раствором гидрокарбоната натрия.

Осушенные безводным сульфатом натрия экстракты в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре от 5 °С до 7 °С не более 1 мес.

## 10 Подготовка к выполнению измерений

### 10.1 Приготовление растворов и реактивов

#### 10.1.1 Сульфат натрия, безводный

Сульфат натрия, предназначенный для осушения экстрактов, прокаливают в фарфоровой чашке в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 8 ч.

#### 10.1.2Дигидрофосфат калия

Перед использованием реактив перекристаллизовывают (см. Приложение Б) и сушат при температуре 120 °С до постоянной массы. Реактив квалификации «х.ч.» перекристаллизовывают один раз, квалификации «ч.д.а..» - дважды.

#### 10.1.3 Гидрофосфат натрия

Перед использованием реактив перекристаллизовывают(см. Приложение Б)и сушат при температуре от 35°Сдо 37 °С до постоянной массы (около 2сут).

### 10.1.4. Буферный раствор, pH 7

Раствор 1. Взвешивают 9,07 г перекристаллизованногодигидрофосфата калия, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 1000 см$^3$ и растворяют в дистиллированной воде. После полного растворения доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Раствор 2. Взвешивают 11,87 г перекристаллизованногидрофосфатанатрия,количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 1000 см$^3$ и растворяют в дистиллированной воде. После полного растворения доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Для приготовления буферного раствора в мерную колбу вместимостью 1000см$^3$ с помощью мерного цилиндра вместимостью 500 см$^3$вносят 390 см$^3$ раствора 1, доводят объём до метки на колбе раствором 2 и перемешивают. Раствор хранят в холодильнике не более3 мес.

### 10.1.5 Раствор гидрокарбоната натрия, 10%-ный

Растворяют 20 г гидрокарбоната натрия в 180 см$^3$ дистиллированной воды. Полученный раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 15 см$^3$ хлороформа в течение 10 мин. После разделения слоёв хлороформ отбрасывают. Раствор гидрокарбоната натрия переносят в склянку и используют в течение 1 мес.

### 10.1.6 Сульфат натрия, насыщенный водный раствор

В стакане растворяют 200г безводного сульфата натрия в 800 см$^3$ дистиллированной воды. Если сульфат натрия растворится не полностью, раствор декантируют в делительную воронку так,чтобы осадок остался в стакане. Раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 25 см$^3$ хлороформа в течении 8-10 мин. После разделения слоёв хлороформ отбрасывают. Раствор сульфата натрия переносят в склянку и используют в течение 1 мес.

### 10.1.7 Дистиллированная вода, очищенная гексаном

В делительную воронку помещают 500см$^3$ дистиллированной воды, добавляют 20 см$^3$гексана и экстрагируют в течение 2 мин. После расслаивания фаз воду сливают в чистую склянку. Используют в течение рабочего дня.

### 10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы пропанила и 3,4-ДХА готовят из-ГСО, содержащего раствор пропанила в ацетоне с массовой концентрацией 0,100 мг/см$^3$, и аттестованного раствора АР-ДХА с массовой кон-

центрацией 3,4-ДХА 0,100 мг/см$^3$.Приготовление аттестованного раствора АР-ДХА приведено в Приложении В.

10.2.2 Для приготовления градуировочных растворов отбирают пипетками с одной отметкой по 5 см$^3$ растворов ГСО или АР-ДХА и помещают их в мерные колбы вместимостью 25см$^3$ (раздельно!), доводят объём каждой колбы до метки гексаном и перемешивают. Массовая концентрация пропанила и 3,4-ДХА в градуировочных растворах составит 20 мкг/см$^3$. Растворы хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3мес.

### 10.3 Подготовка набивной хроматографической колонки

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

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

Заполненную 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 40 – 50 см$^3$/мин, выдерживают колонку при температуре от 60 °С до70°С в течение 30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью от 2 до 3 град/мин до 240 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8 ч.

### 10.4 Приготовление градуировочных образцов

10.4.1 Для приготовления градуировочных образцов отмеривают градуированными пипетками вместимостью1, 2 и 5 см$^3$градуировочные растворыпропанила и 3,4-ДХА с массовой концентрацией 20 мкг/см$^3$или непосредственно раствор ГСО или АР-ДХА, объемы которых указаны в таблице 3, помещают их в мерные колбы вместимостью 10 см$^3$, доводят смесь до метки гексаном и перемешивают. Приписываемые пропанилу и 3,4-ДХАзначения массовой концентрации в градуировочныхобразцах приведены таблице 3. Градуировочныеобразцыпропанила и 3,4-ДХА хранят в плотно закрытых склянках в холодильнике не более 1 мес.

Таблица 3 – Схема приготовления градуировочных образцов

| Номер образца | Объем раствора, вносимый в мерную колбу вместимостью 10 см$^3$ | | | | Массовая концентрация в градуировочном образце, мкг/см$^3$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Градуировочный раствор с массовой концентрацией 20 мкг/см$^3$ | | ГСО или АР-ДХА с массовой концентрацией 0,100 мкг/дм$^3$ | | | |
| | Пропанил | 3,4-ДХА | Пропанил | 3,4-ДХА | Пропанил | 3,4-ДХА |
| 1 | 0,5 | 0,75 | - | - | 1,0 | 1,5 |
| 2 | 1,5 | 1,5 | - | - | 3,0 | 3,0 |
| 3 | 3,0 | 3,0 | - | - | 6,0 | 6,0 |
| 4 | 5,0 | 5,0 | - | - | 10,0 | 10,0 |
| 5 | - | - | 3,0 | 2,0 | 30,0 | 20,0 |

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

10.4.2 Перед выполнением измерений отбирают 1,0 см$^3$ того или иного градуировочного образца, помещают его в пробирку с притертой пробкой вместимостью 5 см$^3$, добавляют с помощью микрошприца 3 мм$^3$ трифторуксусного ангидрида или хлорангидридагептафтормасляной кислоты, перемешивают содержимое пробирки и оставляют на 3-4 мин. Затем в пробирку добавляют 1 см$^3$ дистиллированной воды, очищенной гексаном, смесь перемешивают и оставляют до полного разделения слоёв. После этого отбирают аликвотугексанового экстракта объёмом 4-5 мм$^3$ при использовании набивной колонки или 2 мм$^3$ при использовании капиллярной колонки и вводят в испаритель хроматографа. Аликвоту из пробирки отбирают осторожно, не касаясь стенок пробирки, так, чтобы в микрошприц не попала вода. Примеры хроматограммграировочных образцов приведены на рисунках 1 и 2.

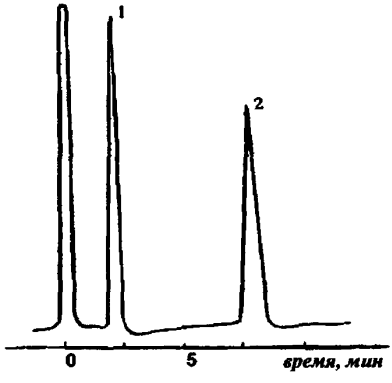



Рисунок 1 – Хроматограммаанилида3,4-ДХА (1) и пропанила (2) на набивной колонке

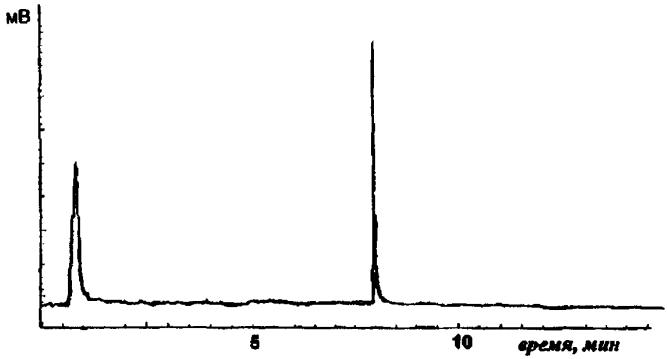



Рисунок 2 – Хроматограммапропанила на капиллярной колонке

Если градуировочный образец необходимо сохранить, пипеткой-капельницей осторожно отбирают часть экстракта так, чтобы не захватить воду, помещают его в виалу вместимостью 0,5 – 1 $см^3$, плотно закрывают и хранят в холодильнике не более 5 сут.

Пипетка-капельница представляет собой пипетку Пастера, на которую надета трубка из силиконовой резины длиной 7-8 см, заглушенная с другой стороны небольшим отрезком стеклянной палочки.

Высота пика анилида 3,4-ДХА на хроматограмме соответствует концентрации 3,4-ДХА во взятом для ацилированияградуировочном образце.

Если требуетсяопределять только пропанил, то смесь не подвергают ацилированию, в хроматограф вводят непосредственно градуировочный образец.

### 10.5 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.

### 10.6 Подготовка хроматографа

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 от 35 до 45 $см^3$ /мин и проверяют герметичность соединений. Кондиционирование капиллярной колонки проводят в соответствии с рекомендациями производителя в прилагаемом паспорте.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. После выхода прибора на рабочий режим вводят в хроматограф несколько раз аликвотыградуировочного образца № 3 или №4 иустанавливают времена удерживания определяемых соединений. Для проведения измерений рекомендуется использовать колонки с неполярными фазами (типа SE-30, SE-54). Колонки с более полярными фазами рекомендуется использоватьпри идентификации пропанила или 3,4-ДХА.

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

Для набивной колонки:

- температура испарителя .....от 210 °С до 230 °С;
- температура колонки ..... от 180 °С до 200 °С;
- температура детектора .....от 240 °С до 250 °С;
- расход азота через колонку .....от 30 до 40 $см^3$/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.

Для капиллярной колонки:

- температура испарителя .....от 220 °С до 240 °С;
- температура детектора .....от 240 °С до 260 °С;
- расход газа-носителя через колонку .....от 1,5 до 2 $см^3$/мин;
- деление потока .....от 1:5 до 1:8;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца) ..... 240 мм/ч;
- режим программирования температуры термостата колонки: начальная температура 100 °С, затем повышение температуры со скоростью от 10 °С/мин до 15 °С/мин; изотерма в диапазоне от 220°С до 240°С в течение 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.

## 11 Порядок выполнения измерений

### 11.1 Холостое измерение

Холостое измерение проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты применяемых реактивов и материалов.

Для выполнения холостого измерения берут 800 см$^3$ дистиллированной воды, очищенной гексаном, и проводят последовательно все операции по 11.3-11.5.

Если пики на хроматограмме холостого опыта совпадают по временам удерживания с пиком пропанила или анилида 3,4-ДХА, то путём постадийного исследования устанавливают, какой из реактивов загрязнён и проводят его очистку или заменяют реактивомиз другой партии. Очистку используемых растворителей проводят 1-2-кратной перегонкой в установке с дефлегматором.

### 11.2 Очистка проб воды гексаном

Нефильтрованную пробу воды тщательно перемешивают, отмеряют цилиндром 800 см$^3$воды и переносят ее в делительную воронку вместимостью 1000 см$^3$. Вносят от 5 до 7 см$^3$гексана ивыполняют экстракцию, встряхивая пробу в течение 4 мин.Оставляют пробу для расслаивания на 15-30 мин.Затем водную фазу переносят либо в другую чистую делительную воронку, либо в химический стакан вместимостью 1000 см$^3$, а гексановый экстракт отбрасывают. Если пробу перенесли в стакан, то делительную воронку ополаскивают 10 см$^3$ацетонаи50 см$^3$ дистиллированной воды, очищенной гексаном, ацетон и воду после ополаскивания отбрасывают. После этого водную пробу из стакана возвращают в делительную воронку.

### 11.3 Извлечение пропанила и 3,4 –ДХА

В очищенную гексаном пробу воды добавляют мерным цилиндром 16 см$^3$ насыщенного раствора сульфата натрия, 8 см$^3$ буферного раствора, 20 см$^3$ хлороформа и интенсивно экстрагируют пробу в течение 8-10 мин вручную или 30 мин на аппарате для встряхивания воронок. Дают смеси в делительной воронке расслоиться в течение 15 – 30 мин. Хлороформный экстракт фильтруют в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см$^3$ через слой безводного сульфата натрия (10 г), помещенного в воронку на подложку из обезжиренной ваты. Для обезжиривания вату промывают ацетоном и хлороформом и высушивают в вытяжном шкафу. Перед фильтрованием слой сульфата натрия смачивают хлороформом. К пробе воды в делительной воронке добавляют ещё 20 см$^3$ хлороформа и повторяют экстракцию. Второй экстракт

фильтруют в ту же коническую колбу и дополнительно промывают слой сульфата натрия и вату 5 $см^3$ хлороформа, собирая промывную порцию в ту же колбу.

### 11.4Концентрирование экстракта

Объединенный экстракт переносят в устройство для концентрирования, например, аппарат Кудерна-Даниша. Колбу, в которой находился экстракт, обмывают изнутри дважды хлороформом объёмами по 5 $см^3$ и присоединяют промывные порции к экстракту.

К аппарату Кудерна-Даниша, содержащему полученный хлороформный экстракт, пипеткой добавляют 1,0 $см^3$ изооктана, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре от 90 °С до 95°С так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости - защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном).

Экстракт упаривают в этих условиях до объема, примерно, 1,0 $см^3$.

Удаление растворителя длится 30 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе. Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают 3 $см^3$гексана и отсоединяют пробирку с концентратом.

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

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

### 11.5 Ацилирование 3,4-ДХА

В градуированную пробирку с концентратом, полученным по 11.4, с помощью микрошприца добавляют 3 $мм^3$ трифторуксусного ангидрида или хлорангидридагептафтормасляной кислоты, содержимое пробирки перемешивают и оставляют на 4 мин. Затем добавляют 1 $см^3$ очищенной гексаном дистиллированной воды, смесь перемешивают и дают отстояться. После разделения слоевпипеткой-капельницей осторожно отбирают основную часть экстракта так, чтобы не захватить воду, поме-

щают его в виалу вместимостью 0,5 или 1 $см^3$, плотно закрывают и хранят в холодильнике не более 5 сут.

Если определять 3,4-ДХА нет необходимости, то ацилирование экстракта не проводят. В этом случае в хроматограф вводят аликвоту концентрата экстракта, полученного по 11.4.

### 11.6Хроматографирование экстрактов

После выхода хроматографа на рабочий режим в испаритель хроматографа вводят 5 $мм^3$(при использовании набивной колонки) или 2 $мм^3$ (при использовании капиллярной колонки) градуировочногообразца№ 3 или № 4 и записывают хроматограмму. Устанавливают времена удерживания пропанила и аналида 3,4-ДХА по результатам 3 хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом анализа проб.

Затем в испаритель хроматографа вводят аликвотуконцентрата, полученного по 11.4 или 11.5. Объемы вводимых в хроматограф аликвотградуировочных растворов и проб должны быть одинаковы.Пропанил и 3,4-ДХА идентифицируют, сравнивая их времена удерживания на хроматограммеградуировочногообразцасо временами удерживания соответствующих пиков на хроматограммах проб.

Для выполнениярасчетов массовой концентрации пропанила и 3,4-ДХА в качестве градуировочного образца следует выбиратьградуировочныеобразцы из приведенных в таблице 3, высоты пиков на хроматограммах которых наиболее близки к высотам пиков на хроматограммах проб. Если содержание пропанила и 3,4-ДХА в пробе превышает содержание их в образце № 5, то отбирают пипеткой или микрошприцемаликвотуконцентрата экстракта, полученного по 11.4 или 11.5, помещают ее в виалу или пробирку, добавляют ге ксан или изооктан до объема 1,0 $см^3$, перемешивают и повторяют измерение.

### 11.7 Определение коэффициента потерь

В процессе проведения процедуры анализа проб воды происходит некоторая потеря определяемых веществ. Во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают концентрацию пропанила и 3,4-ДХА, 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 800 $см^3$ природной воды определенного типа. В одну из воронок пипеткой вместимостью 0,5 $см^3$ добавляют по 0,3-0,5 $см^3$градуировочных растворов пропанила и 3,4-ДХА с массовой концентрацией 20,0 мкг/$см^3$. Содержимое воронки перемешивают. Затем обе

пробы анализируют согласно 11.2-11.6, применяя то оборудование для концентрирования экстрактов, которое используется в данной лаборатории.

Описанную процедуру повторяют 3 раза. Рассчитывают коэффициенты потерь пропанила и 3,4-Д ХА b по формуле

$$b = \frac{C_д}{X' - X}, \quad (1)$$

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

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

X – массовая концентрация пропанила и 3,4-ДХА в пробе воды без добавки (среднее арифметическое из 3 измерений), мкг/дм$^3$.

Массовую концентрацию пропанила и 3,4-ДХА в пробах воды с добавками и без добавок $X'$ и X, соответственно, находят по формуле (2) при b=1.

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

Ориентировочные величины b, полученные при метрологической аттестации методики, составляют: для пропанила – 1,2, для 3,4-ДХА – 1,7.

### 11.8 Устранение мешающих влияний

Предварительная очистка проб воды гексаном уменьшает до приемлемого уровня мешающее влияние матрицы воды. В случае неоднозначной идентификации рекомендуется провести измерения на колонке с более полярной фазой (типа OV-17, HP 1701). Идентифицированным вещество считается в том случае, когда время выхода на обеих фазах соответствует градуировочному образцу.

Прокаливание безводного сульфата натрия согласно 10.1.1практически устраняет возможность загрязнения экстрактов при осушении.

## 12 Обработка результатов измерений

12.1 Массовую концентрациюпропанила и 3,4-ДХА в пробе анализируемой 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 пропанила и 3,4-ДХА в градуировочномобразце, мкг/см$^3$;

$h_x$ –высота пика пропанила или 3,4-ДХА на хроматограмме пробы, мм;

.V– объем концентрата пробы, см$^3$;

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

$h_{гр}$ – высота пика пропанила или 3,4-ДХА на хроматограммеградуировочногообразца, мм;

$S_x$– площадь пика пропанила или 3,4-ДХА на хроматограмме пробы, мм$^2$;

$S_{гр}$– площадь пика пропанила или 3,4-ДХА на хроматограммеградуировочногообразца,мм$^2$;

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

## 13 Оформление результатов измерений

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

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

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

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

13.2 Допустимо представлять результат в виде

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

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

13.3Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

## 14Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

### 14.1 Общие положения

14.1.1 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 погрешности).

14.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

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

14.2.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

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

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

14.2.3 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 пропанила или 3,4-ДХА в пробе с добавкой, мкг/дм$^3$;

$\Delta_{лх}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации пропанила или 3,4-ДХА в рабочей пробе, мкг/дм$^3$.

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

14.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| K_к | \le K, \qquad (8)$$

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.

## 15 Проверка приемлемости результатов, полученныхв условиях воспроизводимости

15.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимостиR. 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

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

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

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

## Приложение А
(рекомендуемое)

## Регенерация хлороформа

Хлороформные экстракты и другие сливы хлороформа, образующиеся в процессе анализа и не содержащие пропанила и 3,4-ДХА, собирают в отдельную темную склянку с небольшим количеством дистиллированной воды.

Для регенерации слива хлороформа его помещают в делительную воронку, добавляют равный объем дистиллированной воды и встряхивают воронку 2 мин. После отстаивания хлороформ фильтруют через слой ваты или 2-3 неплотных бумажных фильтра в перегонную колбу.

Соединяют компоненты установки для перегонки, нагревают колбу на водяной бане и перегоняют хлороформ в стеклянную посуду, отбирая фракцию, кипящую при температуре от 60,5 °С до 62 °С. Первую порцию отгона, кипящую ниже 60,5 °С, возвращают в слив, а остаток после отгонки утилизируют в соответствии с установленными правилами. При необходимости повторяют перегонку еще раз, при этом первую порцию отгона и остаток после отгонки возвращают в слив.

Хранят перегнанный хлороформ в склянке темного стекла в темном месте. Следует помнить, что под действием солнечного света в безводном хлороформе могут образовываться токсичные продукты окисления, в частности фосген (в присутствии воды фосген быстро гидролизуется).

## Приложение Б
(рекомендуемое)

## Перекристаллизация дигидрофосфатакалия и гидрофосфатанатрия

Б.1 Перекристаллизациядигидрофосфата калия

Растворяют от 70до80 г дигидрофосфата калия в 100 $см^3$ горячей дистиллированной воды (температура от 80°С до85 °С), раствор фильтруют через складчатый бумажный фильтр «белая лента», предварительно промытый 70 $см^3$ горячей дистиллированной воды.Фильтрат собирают в стакан вместимостью 250 $см^3$, затем охлаждают в холодной воде с температурой не выше 5 °С. Выпавшие кристаллы отфильтровывают под вакуумом через воронку с пористым стеклянным фильтром, промывают 20 $см^3$ холодной дистиллированной воды и как можно полнее отсасывают воду. При необходимости перекристаллизацию повторяют. Отфильтрованные кристаллы переносят в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при температуре 120 °С до постоянной массы. Хранят перекристаллизованныйдигидрофосфат калия в плотно закрытом бюксе в течение 3 мес.Выход препарата около 50 г.

Б.2 Перекристаллизация гидрофосфата натрия

Растворяют от 80 до 90 г гидрофосфата натрия в 100 $см^3$ горячей дистиллированной воды притемпературеот 80 °С до85 °С (не выше!), раствор фильтруют через складчатый бумажный фильтр «белая лента», предварительно промытый 70 $см^3$ горячей дистиллированной воды.Фильтрат собирают в стакан вместимостью 250 $см^3$, затем охлаждают в холодной воде с температурой не выше 5 °С. Выпавшие кристаллы отфильтровывают под вакуумом через воронку с пористым стеклянным фильтром, промывают 20 $см^3$ холодной дистиллированной воды и как можно полнее отсасывают воду. При необходимости перекристаллизацию повторяют. Отфильтрованные кристаллы переносят тонким слоем в чашку Петри и сушат в сушильном шкафу при температуре от 35 °С до 37 °С (не выше!) до постоянной массы (около 2 сут.). Хранят перекристаллизованныйгидрофосфатнатрия в плотно закрытом бюксе в течение 3 мес. Выход препарата ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) около 40 г.

## Приложение В
(рекомендуемое)

## Методикаприготовления аттестованного раствора АР-ДХА для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации3,4-ДХА газохроматографическим методом

### В.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора АР-ДХА, предназначенного для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации 3,4-ДХА в природных и очищенных сточных водах газохроматографическим методом.

### В.2 Метрологические характеристики

Аттестованное значение массовой концентрации 3,4-ДХА в аттестованном растворе АР-ДХА составляет 0,100мг/см$^3$, границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации при принятой вероятности Р=0,95 равны ±0,0031 мг/см$^3$.

### В.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

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

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

В.3.3 Пипетка с одной отметкой 2 класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 см$^3$ - 1 шт.

В.3.4 Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 см$^3$ – 1 шт.

В.3.5 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ 19/9 по ГОСТ 25336-82

В.3.6 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336-82, диаметром 36 мм – 1 шт.

### В.4 Исходные компоненты аттестованного раствора

В.4.1 3,4-дихлоранилин (3,4-ДХА) по ТУ 6-09-11-1325-79, ч., или импортный препарат, с содержанием основного вещества не менее 97%.

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

### В.5 Процедура приготовления аттестованного раствора

В.5.1 Перед приготовлением раствора 3,4-ДХА и ацетон выдерживают в течение двух часов в рабочем помещении.

В.5.2 Для приготовления основного раствора 3,4-ДХА на весах высокого класса точности отвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 0,050 г 3,4-ДХА. Количественно переносят навеску из бюкса через воронку в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, тщательно промывая бюкс ацетоном из пипетки, растворяют препарат, затем доводят до метки ацетоном и перемешивают.

Полученному раствору приписывают концентрацию 3,4-ДХА1,00 $мг/см^3$.

В.5.3 Для приготовления аттестованного раствора АР-ДХАотбирают пипеткой с одной отметкой 5,00 $см^3$ основного раствора 3,4-ДХА, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, затем доводят раствор в колбе до метки ацетоном и перемешивают.

Полученному раствору приписывают концентрацию 3,4-ДХА0,100 $мг/см^3$.

### В.6 Расчетметрологических характеристик аттестованного раствора

Аттестованное значение массовой концентрации 3,4-ДХА в основном растворе$C$, $мг/см^3$, рассчитывают по формуле

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

где $m$ – масса навески вещества, г;
$V$– вместимость мерной колбы, $см^3$.

Аттестованное значение массовой концентрации 3,4-ДХА в аттестованном растворе АР-ДХА $C_1$, $мг/см^3$, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{C \cdot V_1}{V}, \qquad (В.2)$$

где $V_1$ – объем основного раствора, отбираемый пипеткой, $см^3$.

Расчет погрешности приготовления основного раствора 3,4-ДХА$\Delta$, $мг/см^3$ выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (В.3)$$

где $\Delta_\mu$ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

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

$\Delta_m$ – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

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

Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР-ДХА $\Delta_1$, $мг/см^3$ выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2}, \qquad (B.4)$$

где $\Delta_{V1}$ – предельное значение возможного отклонения объема $V_1$ от номинального значения, $см^3$.

Погрешность приготовления основного раствора 3,4-ДХА равна

$$\Delta = 1{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{3}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0002}{0{,}050}\right)^2 + \left(\frac{0{,}12}{50}\right)^2} = 0{,}030 \text{ мг/см}^3.$$

Погрешность приготовления аттестованного раствора АР-ДХА равна

$$\Delta_1 = 0{,}10 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}030}{1{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{5{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}12}{50}\right)^2} = 0{,}0031 \text{ мг/см}^3.$$

Массовая концентрация 3,4-ДХА в растворе АР-ДХА отличается от приписанного значения не более чем на 0,0031 $мг/см^3$.

### В.7 Требования безопасности

При приготовлении аттестованных растворов следует соблюдать общие требования техники безопасности в химических лабораториях.

### В.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

### В.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации 3,4-ДХА, погрешности ее установления и даты приготовления.

### В.10 Условия хранения

Основной аттестованный раствор 3,4-ДХА хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 6 мес. Аттестованный раствор АР-ДХА хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес.

РД 52.24.414-_____

## Лист регистрации изменений

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

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды**

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

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

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63, E-
gost.e-ecolog.ru

# СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений **№ 414.01.00175-2011**

Методика измерений массовой концентрации пропанила и его метаболита 3,4-дихлоранилина 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 52.24.414-2012 Массовая концентрации пропанила и его метаболита 3,4-дихлоранилина в водах. Методика измерений газохроматографическим методом (30 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 .

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

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

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

| Компонент | Диапазон измерений массовых концентраций<br>X, мкг/дм$^3$ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)<br>$\sigma_r$, мкг/дм$^3$ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)<br>$\sigma_R$, мкг/дм$^3$ | Показатель правильности (границы систематической погрешности)<br>$\pm\Delta_c$, мкг/дм$^3$ | Показатель точности (границы погрешности)<br>$\pm\Delta$, мкг/дм$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Пропанил | От 1,0 до 30 включ. | 0,1+0,09·X | 0,1+0,13·X | 0,1+0,10·X | 0,3+0,26·X |
| 3,4-ДХА | От 1,5 до 20 включ. | 0,1+0,12·X | 0,2+0,17·X | 0,1+0,14·X | 0,5+0,34·X |

Таблица 2 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимостипри принятой вероятности P=0,95

| Компонент | Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм$^3$ | Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мкг/дм$^3$ | Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мкг/дм$^3$ |
|---|---|---|---|
| Пропанил | От 1,0 до 30 включ. | 0,3+0,25·X | 0,3+0,36·X |
| 3,4-ДХА | От 1,5 до 20 включ. | 0,3+0,33·X | 0,6+0,47·X |

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, среднеквадратического отклонения внутрилабораторнойпрецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.414-2012.

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

Дата выдачи свидетельства 25.04.2011.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru