МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу
окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.413-
2011

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ДАЛАПОН-НАТРИЯ И ТРИХЛОРАЦЕТАТА НАТРИЯ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ростов-на-Дону
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

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

3 СОГЛАСОВАН с ГУ «НПО «Тайфун» 29.12.2010
и УМЗА Росгидромета 15.03.2011

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 16.03.2011

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации методики выполнения измерений № 67.24-2010 от 07.05.2010 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.413-2010 от 24.03.2011

7 ВЗАМЕН РД 52.24.413-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации далапон-натрия и трихлорацетата натрия в поверхностных водах суши газохроматографическим методом»

© Росгидромет, ГУ ГХИ, 2011

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 5
5 Метод измерений 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 6
8 Условия выполнения измерений 7
9 Отбор и хранение проб 7
10 Подготовка к выполнению измерений 7
10.1 Приготовление растворов и реактивов 7
10.2 Подготовка анионита 9
10.3 Подготовка хроматографической колонки для концентрирования далапон-натрия и ТХАН 9
10.4 Приготовление фильтра для очистки воздуха 10
10.5 Подготовка набивной колонки 10
10.6 Подготовка хроматографа 10
10.7 Приготовление градуировочных растворов далапон-натрия и ТХАН 12
10.8 Приготовление градуировочных образцов 12
11 Выполнение измерений 13
11.1 Холостое измерение 13
11.2 Извлечение из воды и концентрирование далапон-натрия и ТХАН 13
11.3 Этерификация 14
11.4 Извлечение бутиловых эфиров 2,2-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот 14
11.5 Хроматографирование 15
11.6 Определение коэффициента потерь 16
11.7 Устранение мешающих влияний 17
12 Вычисление и оформление результатов измерений 17
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 19
13.1 Общие положения 19
13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 19
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 20
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов АР-ДХАН и АР-ТХАН для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации гербицидов далапон-натрия и трихлорацетата натрия газохроматографическим методом 21

Введение

Гербициды далапон-натрий (2,2-дихлопропионат натрия, аграпон, далапон, пропинат, радопон) и трихлорацетат натрия (ТХАН, ТЦА, аграмон, ТХА) 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. Во многих случаях далапон-натрий и трихлорацетат натрия непосредственно вносят в водные объекты для уничтожения сорняков на мелиоративных системах и открытых каналах коллекторно-дренажной сети. Высокая растворимость далапон-натрия и трихлорацетата натрия в воде способствует быстрой миграции этих гербицидов в природных водах.

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

Предельно допустимые концентрации (ПДК) далапон-натрия и трихлорацетат натрия приведены в таблице 1.

Таблица 1 - ПДК далапон-натрия и трихлорацетата натрия в природных водах

Гербицид	ПДК, мг/дм^3	
	в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования	в воде водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение
Далапон-натрий	0,04 (по ГН 1.2.1323-03) 2,0 (по ГН 2.1.5.1315-03)	3,0
Трихлорацетат натрия	5,00 (по ГН 2.1.5.1315-03)	0,04

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ДАЛАПОН-НАТРИЯ И ТРИХЛОРАЦЕТАТА НАТРИЯ В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения - 2011-05-11

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) массовой концентрации гербицидов - трихлорацетата натрия (далее – ТХАН) и далапон-натрия в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,02 до 1,00 мг/дм^3.

1.2 Допускается выполнение измерений массовых концентраций далапон-натрия и ТХАН, превышающих 1,00 мг/дм^3, при разбавлении гексанового экстракта в соответствии с 11.5.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

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

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

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

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

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

ГН 1.2.1323-03 Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды

ГН 2.1.5.1315-03.Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водныхобъектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

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 Приписанные характеристики погрешности измерения

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

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

Наименование гербицида	Диапазон измерений массовых концентраций X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
Далапон-натрий	От 0,02 до 1,00	0,001+0,08·X	0,001+0,12·X	0,001+0,10·X	0,003+0,24·X
ТХАН	От 0,02 до 1,00	0,001+0,09·X	0,002+0,13·X	0,002+0,10·X	0,005+0,26·X

При выполнении измерений массовой концентрации далапон-натрия и ТХАН свыше 1,00 мкг/дм^3 после соответствующего разбавления экстракта, погрешности измерения не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 2 зависимостям.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Хроматограф газовый типа Цвет-550, Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2 или аналогичный с электронозахватным детектором (ЭЗД, ДПР, ИРД).

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 1000 г.

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

4.1.5 Секундомер 2-го класса точности по ГОСТ 5072-79.

4.1.6. Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 50 $см^3$ – 8 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1,2 по ГОСТ 29227-91, вместимостью:

1 $см^3$ – 6 шт., 2 $см^3$ – 3 шт., 5 $см^3$ – 4 шт., 10 $см^3$ – 1 шт.

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 $см^3$ - 10 шт.

4.1.9 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ – 3 шт., 50 $см^3$ – 2 шт., 100 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ – 2 шт., исполнения 1 вместимостью 1000 $см^3$ – 3 шт.

4.1.10 Цилиндры мерные исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 $см^3$ с притертыми пробками - 10 шт.

4.1.11 Пробирки градуированные исполнения 2 с притертыми пробками с ценой деления 0,1 $см^3$ по ГОСТ 1770-74, вместимостью:

5 $см^3$ – 4 шт.;10 $см^3$ – 10 шт.

4.1.12 Колбы Кн исполнения 1, ТС, по ГОСТ 25336-82 с притертыми пробками вместимостью: 50 $см^3$ – 20 шт.; 100 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.13 Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью:

25 $см^3$ или 50 $см^3$ – 8 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт., 2000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.14 Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 6 шт., 75 мм – 1шт.

4.1.15 Стаканы, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82, вместимостью: 250 $см^3$ – 2 шт.; 400 $см^3$ – 1 шт.; 1000 $см^3$ – 8 шт.; 2000 $см^3$ – 1 шт.

4.1.16 Колонка газохроматографическая стеклянная длиной 1,5 - 2 м с внутренним диаметром 3 мм или кварцевая капиллярная колонка HP-5, HP-50+ или аналогичная другой марки длиной 25-30 м, диаметром 0,32 мм

с толщиной плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм (далее – капиллярная колонка).

4.1.17 Колонки для ионообменной хроматографии диаметром 40-50 мм и высотой 550- 600 мм с пористым стеклянным фильтром и краном – 5 шт.

4.1.18 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 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.

4.1.19 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-19/9 - 2 шт., СВ 34/12- 2 шт.

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

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

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

4.1.23 Чашки ЧБН 2 (чашки Петри) или ЧБН 1-100 по ГОСТ 25336-82 – 4 шт.

4.1.24 Чашка выпарительная № 4 или 5 по ГОСТ 9147-80 - 1 шт.

4.1.25 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 6-7 мм длиной 25 см.

4.1.26 Посуда стеклянная для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,05; 0,1; 0,25; 1,0 дм^3.

4.1.27 Сита с диаметром отверстий 0,5 и 1 мм.

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

4.1.29 Микрокомпрессор аквариумный любого типа

4.1.30 Насос вакуумный любого типа.

4.1.31 Штативы лабораторные по ТУ 64-1-707-80.

4.1.32 Муфельная печь любого типа с регулируемым нагревом.

4.1.33 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.34 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.35 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 Натрий 2,2-дихлорпропионат по ТУ 6-09-13-695-78, ч., или кислота 2,2-дихлорпропионовая по ТУ 6-09-08-1752-84, ч., с содержанием основного вещества не менее 97 %

4.2.2 Трихлорацетат натрия, ОСО 113-04-095-91 или трихлоруксусной кислоты натриевая соль по ТУ 6-09-11-840-77, ч., или трихлоруксусная кислота по ТУ 6-09-1926-77, ч., с содержанием основного вещества не менее 97 %.

4.2.3 Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS) (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесённой неподвижной фазой SE-30 или XE-60 или с 3 % 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 Бутанол-1 (бутиловый спирт) по ГОСТ 6006-78, ч.д.а.

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

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

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

4.2.10 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77 х.ч.

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

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

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

4.2.14 Кальций хлористый обезвоженный (гранулы) по ТУ 6-09-4711-81, ч.

4.2.15 Анионит АВ-16ГС по ГОСТ 20301-74 или сильноосновной анионит другой марки (например АВ-17, IRA-400 и др.).

4.2.16 Универсальная индикаторная бумага pH 1-10 по ТУ 6-09-1181-76.

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

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

4.2.19 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.20 Фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76.

4.2.21 Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

4.2.22 Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

4.2.23 Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 6-7 мм.

Примечание - Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений основано на извлечении из воды и концентрировании далапон-натрия и ТХАН сорбцией на ионообменной колонке с последующим элюированием их из колонки насыщенным раствором бутанола в растворе хлорида натрия.

Содержащиеся в элюате гербициды этерифицируют бутанолом в присутствии серной кислоты. Образовавшиеся бутиловые эфиры 2,2-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот извлекают из реакционной смеси гексаном и количественно определяют методом газовой хроматографии с электронзахватным детектором.

Идентификацию далапон-натрия и ТХАН 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 далапон-натрия и ТХАН 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 к 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 допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 2 лет,

владеющие техникой газохроматографического анализа и освоившие методику.

8 Условия выполнения 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 далапон-натрия и ТХАН 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 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.

Пробы анализируют в день отбора или консервируют добавлением концентрированной серной кислоты до величины pH 5 по универсальной индикаторной бумаге. Подкисленные пробы хранят при температуре не выше 10 °С до 12 сут.

Перед проведением анализа пробу нейтрализуют до pH 7-8 по универсальной индикаторной бумаге 10 %-ным раствором гидрокарбоната натрия.

Осушенные безводным сульфатом натрия гексановые экстракты бутиловых эфиров в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться в холодильнике до 30 сут.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 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.

10.1.2 Раствор сульфата натрия, 10 % -ный

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

10.1.3 Насыщенный раствор хлорида натрия

Растворяют 360 г хлорида натрия в 1,0 $дм^3$ дистиллированной воды. После приготовления раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 25 $см^3$ хлороформа в течение 10 мин. Хлороформный слой отбрасывают.

10.1.4 Раствор хлорида натрия, 2 моль/$дм^3$

Растворяют 117 г хлорида натрия в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят объём раствора до метки и перемешивают. После приготовления раствор очищают встряхивая его в делительной воронке с 25 $см^3$ хлороформа в течение 10 мин. Хлороформный слой отбрасывают.

10.1.5 Раствор хлорида натрия, 2 моль/$дм^3$, насыщенный бутанолом

В делительной воронке вместимостью 2000 $см^3$ встряхивают 1000 $см^3$ раствора хлорида натрия, 2 моль/$дм^3$, с 80 $см^3$ бутанола в течение 5 мин, затем дают смеси отстояться. Отслоившийся избыток бутанола отбрасывают. Раствор хранят в плотно закрытой склянке.

10.1.6 Раствор гидроксида натрия, 2 моль/$дм^3$

Растворяют 80 г гидроксида натрия в 1,0 $дм^3$ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовом флаконе.

10.1.7 Раствор соляной кислоты, 2 моль/$дм^3$

Мерным цилиндром вместимостью 250 $см^3$ отмеривают 205 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и разбавляют ее 800 $см^3$ дистиллированной воды.

10.1.8 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 8-10 мин. После разделения слоёв хлороформ отбрасывают.

10.1.9 Дистиллированная вода, очищенная гексаном

К 1 $дм^3$ дистиллированной воды, помещенной в делительную воронку, добавляют 10 $см^3$ гексана и смесь встряхивают в течение 3 мин. После полного разделения слоёв водный слой помещают в в склянку с притертой пробкой, а гексановый слой отбрасывают.

10.2 Подготовка анионита

Выделенную путём отсева фракцию анионита зернением 0,5-1,0 мм переносят в химический стакан, заливают пятикратным (по объёму) количеством насыщенного раствора хлорида натрия и оставляют на сутки для набухания. После этого жидкость декантируют, заливают анионит пятикратным объемом раствора соляной кислоты, 2 моль/дм^3, и оставляют на 2-3 ч. Обработку анионита свежими порциями раствора соляной кислоты повторяют до тех пор, пока последняя не перестанет окрашиваться.

Затем анионит обильно промывают дистиллированной водой, после чего заливают раствором гидроксида натрия, 2 моль/дм^3, оставляют на 3 ч, периодически перемешивая. Обработку анионита свежими порциями раствора гидроксида натрия повторяют до тех пор, пока жидкость не перестанет окрашиваться. После этого анионит промывают свежепрокипячённой и быстро охлажденной дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге.

Отмытый анионит переводят в Cl-форму. Для этого его заливают пятикратным объемом раствора хлорида натрия, 2 моль/дм^3, и перемешивают. Через 20 мин жидкость декантируют. Обработку анионита свежими порциями раствора хлорида натрия повторяют 3 раза.

Обработанный таким образом анионит фильтруют и сушат на воздухе в чашках (см. 4.1.23), распределив его тонким слоем. Хранят анионит в склянке с притёртой пробкой. Перед использованием нужное количество анионита заливают пятикратным объемом раствора хлорида натрия 2 моль/дм^3 и оставляют на сутки для набухания.

10.3 Подготовка хроматографической колонки для концентрирования далапон-натрия и ТХАН

В колонку для ионообменной хроматографии (см. 4.1.17) помещают 10 г набухшего анионита (см. 10.2). Для этого закреплённую на штативе колонку на одну треть заполняют раствором хлорида натрия, 2 моль/дм^3, открывают кран, чтобы жидкость медленно вытекала из колонки, и через воронку вливают в колонку суспензию анионита в растворе хлорида натрия, периодически постукивая по стенкам колонки стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Необходимо следить, чтобы над слоем анионита всегда был слой раствора хлорида натрия, который сливают непосредственно перед вводом в колонку анализируемой пробы. Поверх слоя анионита в колонке кладут кружок фильтровальной бумаги.

10.4 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 2 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.

10.5 Подготовка набивной колонки

Стеклянную хроматографическую колонку с внутренним диаметром 3 мм и длиной 1,5 - 2 м промывают последовательно ацетоном и гексаном, сушат при температуре от 110 до 120 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой SE-30, OV-17 или XE-60.

Для заполнения 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 наконечником при постоянно работающем насосе так, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

Заполненную стеклянную хроматографическую колонку (далее - набивная колонка) закрывают тампоном из промытой стеклоткани и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку от 40 до 50 $см^3$ /мин, выдерживают колонку при температуре 60 °С до 70 °С в течение 30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 3 град/мин до температуры 230 °С и при этой температуре кондиционируют набивную колонку в течение 8 ч.

10.6 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования набивной колонки её под-

соединяют к детектору, устанавливают расход газа-носителя 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 аликвоты градуировочных образцов (по 4-5 $мм^3$ в набивную и по 2 $мм^3$ - в капиллярную колонку) и проверяют эффективность разделения бутиловых эфиров 2,2-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот.

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

Для набивной колонки:

- температура испарителя .....от 140 °С до 145 °С;
- температура колонки .....от 100 °С до 110 °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 140 °С до 145 °С;
- температура колонки: .....начальная – от 60 °С до 70°С, ...конечная – от 160 °С до 170 °С,
- скорость нагрева колонки .....20 °С/мин;
- температура детектора .....от 240 °С до 250 °С;
- расход газа-носителя через колонку .....от 1,5 до 2 $см^3$ /мин;
- деление потока .....от 1:5 до 1:10;
- 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.

10.7 Приготовление градуировочных растворов далапон-натрия и ТХАН

10.7.1 Градуировочные растворы далапон-натрия и ТХАН готовят из аттестованных растворов АР-ДХАН и АР-ТХАН с массовой концентрацией 1,00 мг/дм^3, приготовление которых описано в Приложении А.

10.7.2 Для приготовления основного раствора смеси далапон-натрия и ТХАН с массовой концентрацией каждого компонента 0,100 мг/см^3 пипетками с одной отметкой отбирают по 5,0 см^3 аттестованных растворов АР-ДХАН и АР-ТХАН, помещают их в одну мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объём до метки на колбе бутанолом и перемешивают.

Основной раствор смеси далапон-натрия и ТХАН хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 2 мес.

10.7.3 Градуировочные растворы далапон-натрия и ТХАН готовят из основного раствора их смеси или из аттестованных растворов АР-ДХАН и АР-ТХАН, отмеряя пипетками объёмы растворов, указанные в таблице 3, в мерные колбы вместимостью 50 см^3. До объёма 50 см^3 смесь доводят дистиллированной водой, очищенной гексаном. Приписываемые каждому гербициду значения его массовой концентрации в градуировочных растворах приведены таблице 3. Градуировочные растворы далапон-натрия и ТХАН хранят в холодильнике не более 10 сут.

10.8 Приготовление градуировочных образцов

Градуировочные образцы, содержащие смесь бутиловых эфиров 2,2-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислоты готовят из градуировочных растворов далапон-натрия и ТХАН (см. 10.7). Для этого в коническую колбу с притёртой пробкой вместимостью 50 см^3 пипеткой вносят 5,0 см^3 того или иного градуировочного раствора и далее осуществляют операции по 11.3-11.4.

Таблица 3 – Схема приготовления градуировочных образцов далапон-натрия и ТХАН

Номер градуировочного образца	Растворы, используемые для приготовления градуировочных растворов	Объем раствора, вносимый в мерную колбу, см^3	Приписанная градуировочному образцу массовая концентрация концентрация далапон-натрия или ТХАН, мг/см^3
1	Основной раствор смеси	0,2	0,0004
2	То же	0,5	0,0010
3	"-"	1,0	0,0020
4	"-"	2,0	0,0040
5	"-"	5,0	0,010
6	Аттестованные растворы АР-ДХАН и АР-ТХАН	по 1,0 каждого	0,020

Полученные гексановые экстракты используют в качестве градуировочных образцов. Высоты или площади пиков на хроматограммах приготовленных таким образом бутиловых эфиров 2,2-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот соответствуют концентрациям далапон-натрия и ТХАН, приведенным в таблице 3.

Градуировочные образцы хранят в холодильнике не более 5 сут.

11 Выполнение измерений

11.1 Холостое измерение

Холостое измерение проводят с целью проверки чистоты реактивов и материалов, используемых в анализе. Его проводят перед анализом проб воды.

Для выполнения холостого измерения 40 $см^3$ раствора хлорида натрия, насыщенного бутанолом, пропускают через колонку с анионитом и далее обрабатывают согласно 11.3-11.5.

Если пики на хроматограмме холостого опыта совпадают по временам удерживания с пиком хотя бы одного из определяемых гербицидов, 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.

11.2 Извлечение из воды и концентрирование далапон-натрия и ТХАН

Пробу природной воды объёмом 1,0 $дм^3$ с помощью мерного цилиндра осторожно по палочке, чтобы не нарушить слой сорбента, постепенно вносят в хроматографическую колонку с анионитом. Открывают кран колонки и устанавливают скорость пропускания воды через колонку 15-20 $см^3$/мин. Прошедшую через колонку воду отбрасывают (воду из колонки удаляют полностью!), а сорбированные на анионите трихлорацетат и 2,2-дихлорпропионат-ионы элюируют из колонки раствором хлорида натрия, насыщенного бутанолом. Для этого в колонку осторожно по палочке вносят 40 $см^3$ раствора хлорида натрия, насыщенного бутанолом, и устанавливают скорость элюирования от 2 до 3 $см^3$/мин. Элюат собирают в мерный цилиндр с притертой пробкой вместимостью 50 $см^3$. После того, как добавленный раствор вытечет из колонки, добавляют еще 10-12 $см^3$ того же раствора и с той же скоростью продолжают элюирование до тех

пор, пока объем элюата в мерном цилиндре не достигнет объема 50 см^3. Цилиндр закрывают и перемешивают ее содержимое.

11.3 Этерификация

Отбирают пипеткой аликвоту элюата объёмом 5,0 см^3 и ее помещают в сухую термостойкую коническую колбу с притёртой пробкой вместимостью 50 см^3. Добавляют 3,0 см^3 бутилового спирта. Затем осторожно, по стенкам колбы, при непрерывном помешивании приливают к пробе 10 см^3 концентрированной серной кислоты, закрывают колбу притёртой пробкой и оставляют на 30 мин, периодически помешивая содержимое колбы круговыми движениями. Дополнительного нагревания смеси не требуется, т.к. выделившейся при добавлении серной кислоты теплоты достаточно для осуществления реакции этерификации.

11.4 Извлечение бутиловых эфиров 2,2-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот

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

После полного разделения слоёв (через 5-7 мин) водный слой сливают в ту же колбу, в которой находилась реакционная смесь, а гексановый экстракт переносят в другую делительную воронку вместимостью 25 или 50 см^3, куда предварительно вносят 5 см^3 10 %-ного раствора сульфата натрия.

Реакционную смесь из колбы вновь переносят в первую делительную воронку и повторяют экстракцию 5 см^3 гексана. Второй экстракт объединяют с первым во второй делительной воронке, закрывают последнюю пробкой и несильно встряхивают содержимое 10-15 раз. После полного разделения слоёв водный слой отбрасывают, а гексановый экстракт фильтруют через 2,0-2,5 г безводного сульфата натрия, помещенного в воронку диаметром 36 мм на подложку из ваты, промытой гексаном. Делительную воронку ополаскивают дважды по 1 см^3 гексана, пропуская промывные порции гексана через тот же слой безводного сульфата натрия, который затем дополнительно промывают 1,0-1,5 см^3 гексана. Весь фильтрат собирают в градуированную пробирку с притёртой пробкой номинальной вместимостью 10 см^3.

Осушенный фильтрат концентрируют до объёма 5,0 см^3 под струёй азота или очищенного воздуха при комнатной температуре.

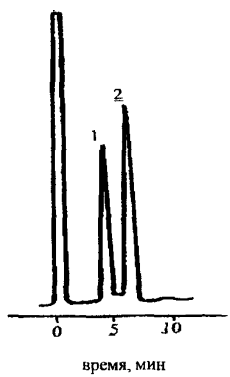
11.5 Хроматографирование

В испаритель хроматографа вводят 2 мм^3 (при использовании капиллярной колонки) или 5 мм^3 (при использовании набивной колонки) одного из градуировочных образцов (см. 10.8) и записывают хроматограмму. Устанавливают времена удерживания определяемых компонентов по результатам 3 измерений. Этот параметр следует проверять ежедневно после выхода хроматографа на рабочий режим.

Характерные хроматограммы градуировочных образцов, содержащих бутиловые эфиры 2,2-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот, представлены на рисунках 1 и 2.

Затем в испаритель хроматографа вводят такой же объем гексанового экстракта, полученного при анализе пробы воды. Далапон-натрий и ТХАН идентифицируют, сравнивая времена удерживания их бутиловых эфиров на хроматограмме градуировочного образца с временами удерживания пиков на хроматограммах проб. Объемы вводимых в хроматограф аликвот градуировочного образца и пробы должны быть одинаковы.

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.

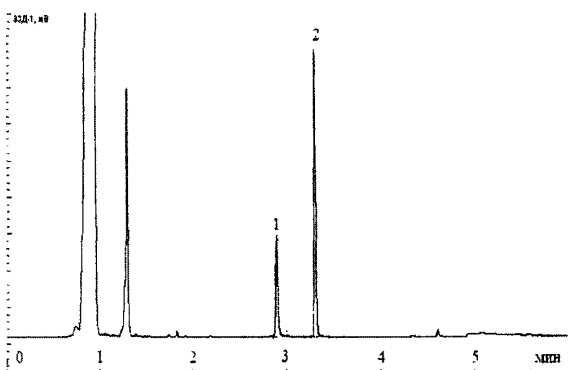


1 - бутиловый эфир 2,2-дихлорпропионовой кислоты;
2 - бутиловый эфир трихлоруксусной кислоты

Рисунок 1 - Хроматограмма градуировочного образца при использовании набивной колонки

Если высота (площадь) пика далапон-натрия или ТХАН на хроматограмме экстракта пробы меньше высоты (площади) соответствующего пика на хроматограмме градуировочного образца № 3, рекомендуется упарить экстракт до объема 2,0 см^3 и повторить измерения.

Если высота (площадь) пика далапон-натрия или ТХАН на хроматограмме экстракта пробы превышает высоту (площадь) соответствующего пика на хроматограмме градуировочного образца № 6 (с наибольшей концентрацией), следует разбавить экстракт таким образом, чтобы концентрация определяемого компонента в разбавленном экстракте была ниже его концентрации в образце № 6, но выше концентрации в образце № 4. Для этого сухой чистой градуированной пипеткой вместимостью 1 или 2 см^3 отбирают необходимую аликвоту экстракта, помещают ее в градуированную пробирку вместимостью 5 см^3, доводят до 5,0 см^3 гексаном и перемешивают.



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

Рисунок 2 - Хроматограмма градуировочного образца при использовании капиллярной колонки

11.6 Определение коэффициента потерь

В процессе проведения процедуры анализа проб воды происходит некоторая потеря далапон-натрия и ТХАН. Во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают концентрацию далапон-натрия и ТХАН, введен коэффициент b, учитывающий эти потери. Величина потерь зависит, главным образом, от полноты сорбции определяемых веществ анионитом и их последующего элюирования, что в

свою очередь может быть обусловлено типом анионита, составом анализируемой воды, ее минерализацией и т.д.

Для определения коэффициента потерь в шесть химических стаканов вносят по 1,0 дм^3 воды определенного типа. В три стакана пипеткой добавляют по 2,0 см^3 основного раствора смеси далапон-натрия и ТХАН с концентрацией каждого вещества 0,100 мг/см^3 и перемешивают.

Анализируют пробы воды, как с добавками, так и без добавок, в соответствии с 11.2-11.5. Рассчитывают коэффициенты потерь далапон-натрия или ТХАН по формуле

$$b = \frac{C_д}{X' - X}, \qquad (1)$$

где $C_д$ – массовая концентрация добавки далапон-натрия или ТХАН к пробе воды, мг/дм^3;

X' – массовая концентрация далапон-натрия или ТХАН в пробе воды с добавкой (среднее арифметическое из трех измерений), мг/дм^3;

X – массовая концентрация далапон-натрия или ТХАН в пробе воды без добавки (среднее арифметическое из трех измерений), мг/дм^3.

Массовую концентрацию далапон-натрия или ТХАН в пробах воды с добавками и без добавок X' и X, соответственно, находят по формуле (2) при b=1.

Коэффициенты потерь определяют для каждого типа воды в случае существенного различия в их минерализации, содержании органических веществ (по ХПК или цветности). Ориентировочные величины b, полученные при метрологической аттестации методики, составляют для далапон-натрия 1,20, для ТХАН - 1,18.

11.7 Устранение мешающих влияний

При анализе вод с минерализацией менее 4 г/дм^3 существенного мешающего влияния на выполнение измерений массовой концентрации далапон-натрия и ТХАН по настоящей методике не выявлено. При возникновении сомнений в однозначной идентификации определяемых компонентов следует провести измерения на колонке с фазой, имеющей другую полярность.

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию далапон-натрия или ТХАН в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_{ст} \cdot S_x \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot b}{S_{ст} \cdot V_3 \cdot V_4} \cdot \eta, \quad (2)$$

или

$$X = \frac{C_{ст} \cdot h_x \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot b}{h_{ст} \cdot V_3 \cdot V_4} \cdot \eta, \quad (3)$$

где $C_{ст}$ – концентрация далапон-натрия или ТХАН в градуировочном образце, мг/см^3;

S_x (h_x) – площадь, см^2, (высота, см) пика бутилового эфира 2,2-дихлорпропионовой или трихлоруксусной кислоты на хроматограмме пробы;

V_1 – объём элюата пробы, см^3;

V_2 – объём хроматографируемого экстракта пробы, см^3;

$S_{ст}$($h_{ст}$) – площадь, см^2, (высота, см) пика бутилового эфира 2,2-дихлорпропионовой или трихлоруксусной кислоты на хроматограмме градуировочного образца;

V_3 – объём хроматографируемого экстракта градуировочного образца, см^3;

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

b – коэффициент, учитывающий потери далапон-натрия или ТХАН в процессе анализа;

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

12.2 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 далапон-натрия или ТХАН (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.

12.3 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.

12.4 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 два стакана помещают по 1,0 дм^3 природной или очищенной сточной воды. В один из стаканов вносят добавку далапон-натрия и ТХАН, используя основной раствор смеси (см. 10.2.2) или аттестованные растворы АР-ДХАН и АР-ТХАН (см. приложение А). Добавка не должна превышать концентрацию далапон-натрия и ТХАН в исходной пробе более чем в два раза. Если в исходной пробе далапон-натрия и ТХАН отсутствуют, используют добавку, равную удвоенной минимально определяемой концентрации.

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

$$К_к = \left| X' - X - С_д \right|, \qquad (6)$$

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 гербицида в пробе с добавкой, мг/дм^3;

$\Delta_{лх}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации гербицида в рабочей пробе, мг/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

$$|K_к| \leq K, \quad (8)$$

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

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

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
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов АР-ДХАН и АР-ТХАН для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации гербицидов далапон-натрия и трихлорацетата натрия газохроматографическим методом

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов АР-ДХАН и АР-ТХАН, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации далапон-натрия и ТХАН в природных и очищенных сточных водах газохроматографическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Аттестованное значение массовой концентрации далапон-натрия и ТХАН в аттестованных растворах АР-ДХАН и АР-ТХАН составляет 1,00 мг/см^3, границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации при принятой вероятности Р=0,95 равны ±0,030 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 тип В по ГОСТ 25336-82, диаметром 36 мм – 2 шт.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Натрий 2,2-дихлорпропионат по ТУ 6-09-08-1752-84, ч., или кислота 2,2-дихлорпропионовая по ТУ 6-09-08-1752-84, ч., с содержанием основного вещества не менее 97 %.

А.4.2 Трихлорацетат натрия, ОСО 113-04-095-91 или трихлоруксусной кислоты натриевая соль по ТУ 6-09-11-840-77, ч., или трихлоруксусная кислота по ТУ 6-09-1926-77, ч., с содержанием основного вещества не менее 97 % .

А.4.3 Бутанол-1 (бутиловый спирт) по ГОСТ 6006-78, ч.д.а.

А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.5.1 Перед проведением операций по приготовлению растворов необходимо исходные компоненты аттестованных растворов (см. п. А.4) выдержать в течение двух часов в рабочем помещении.

А.5.2 Для приготовления аттестованного раствора АР-ДХАН на весах высокого класса точности отвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 0,050 г натрия 2,2-дихлорпропионата или 0,043 г 2,2-дихлорпропионовой кислоты. Количественно переносят навеску из бюкса через воронку в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, тщательно промывая бюкс бутанолом из пипетки, растворяют препарат, затем доводят до метки бутанолом и перемешивают.

Полученному раствору приписывают концентрацию далапон-натрия 1,00 $мг/см^3$.

А.5.3 Для приготовления аттестованного раствора АР-ТХАН на весах высокого класса точности отвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 0,050 г трихлорацетата натрия или 0,044 г трихлоруксусной кислоты. Количественно переносят навеску из бюкса через воронку в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, тщательно промывая бюкс бутанолом из пипетки, растворяют препарат, затем доводят до метки бутанолом и перемешивают.

Полученному раствору приписывают концентрацию ТХАН 1,00 $мг/см^3$.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Аттестованное значение массовой концентрации далапон-натрия или ТХАН С, $мг/см^3$, рассчитывают по формуле

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

где m – масса навески вещества, г;

f – коэффициент пересчета массы кислоты на массу соответствующей натриевой соли (если для приготовления раствора использовали соответствующую кислоту); f=1,16 для 2,2–дихлорпропионовой кислоты и f=1,14 для трихлоруксусной кислоты);

V – вместимость мерной колбы, $см^3$.

Расчет погрешности приготовления аттестованных растворов, Δ, $мг/см^3$ выполняют по формуле

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

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 при массовой доле основного вещества в используемых препаратах не менее 97 % равна:

$$\Delta = 1{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{3}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0002}{0{,}050}\right)^2 + \left(\frac{0{,}12}{50}\right)^2} = 0{,}030 \text{ мг/см}^3.$$

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 гербицида в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.10 Условия хранения

Аттестованные растворы АР-ДХАН и АР-ТХАН следует хранить в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

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

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

gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений № 67.24-2010

Методика выполнения измерений массовой концентрации далапон-натрия и трихлорацетата натрия в водах газохроматографическим методом,

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

и регламентированная РД 52.24.413-2011 Массовая концентрация далапон-натрия и трихлорацетата натрия в водах. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

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

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

Гербицид	Диапазон измерений массовых концентраций X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
Далапон-натрий	От 0,02 до 1,00 включ.	0,001+0,08·X	0,001+0,12·X	0,001+0,10·X	0,003+0,24·X
ТХАН	От 0,02 до 1,00 включ.	0,001+0,09·X	0,002+0,13·X	0,002+0,10·X	0,005+0,26·X

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

Гербицид	Диапазон измерений массовых концентраций X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мг/дм^3
Далапон-натрий	От 0,02до 1,00 включ.	0,003+0,22·X	0,003+0,33·X
ТХАН	От 0,02до 1,00 включ.	0,003+0,25·X	0,006+0,36·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 52.24.413-2011.

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

Дата выдачи свидетельства 7.05.2010.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru