РД 52.24.438-95

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЦПА И 2,4 -Д В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ростов-на-Дону
1995

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Гидрохимическим институтом

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.Я. Вишников, канд. хим. наук (руководитель разработки); Г.И.Ганин, канд. хим. наук; Е.В. Федорова, ведущий инженер

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Начальником ГУЭМЗ Росгидромета Цатуровым Ю.С. 17.04.95 г.

4 ОДОБРЕН Секцией по методам химического и радиологического мониторинга природной среды ЦКПМ Росгидромета 11.04.95 г., *протокол* N 2.

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано Гидрохимическим институтом в 1995 г. N 92

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН в 1995 г. N 438

7 ВЗАМЕН РД 52.24.64-88

Введение

Гербициды МЦПА (дикотекс, 2М-4Х) и 2,4-Д широко применяются в агрохимической практике для борьбы с сорной растительностью в посевах различных культур, что обуславливает их поступление в водные обьекты с ливневым стоком с сельхозугодий и через атмосферу.

Из-за значительных объемов применения МЦПА и 2,4-Д включены в приоритетный перечень пестицидов, подлежащих контролю в поверхностных водах.

Методика разработана в двух вариантах. По варианту 1 МЦПА и 2,4-Д хроматографируют в форме их метиловых эфиров, по варианту 2 определяют только 2,4-Д в форме этилового эфира.

Предельно допустимые в поверхностных водах суши концентрации определяемых по настоящей методике гербицидов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Предельно допустимые концентрации МЦПА и 2,4-Д в поверхностных водах суши

Гербицид	ПДК, мкг/дм^3, для водоёмов	
	хозяйственно-питьевых	рыбохозяйственных
2,4-Д (аминная соль)	2	100
2,4-Д (натриевая соль)	1000	620
МЦПА	3	20

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЦПА И 2,4-Д В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения 01.07.95 г.

1 Назначение и область применения методики

Настоящий руководящий документ устанавливает газохроматографическую методику выполнения измерений массовой концентрации гербицидов 2,4-Д и МЦПА в пробах поверхностных вод суши в диапазоне 10-200 мкг/дм^3 для МЦПА и 0,05-1,0 мкг/дм^3 для 2,4-Д при измерении по варианту 1 методики и в диапазоне 2-60 мкг/дм^3 для 2,4-Д при измерении по варианту 2 методики. При анализе проб воды с массовой концентрацией гербицидов, превышающей верхний предел указанных выше соответствующих диапазонов, необходимо разбавление экстракта, подлежащего хроматографированию.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

В соответствии с ГОСТ 27384 нормы погрешности при выполнении измерений 2,4-Д составляют 50 % в диапазоне концентраций 2-10 мкг/дм^3, 25 % в диапазоне концентраций свыше 10 и до 100 мкг/дм^3 и 15 % в диапазоне концентраций свыше 100 мкг/дм^3.

Для массовых концентраций 2,4-Д менее 2 мкг/дм^3, а также для МЦПА нормы погрешности не установлены.

Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешностей и их составляющих приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Значения характеристик погрешности и её составляющих при выполнении измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д (P -0,95)

Вариант	Пестицид	Диапазон измеряемых концентраций С, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
			случайной, $\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
1	МЦПА 2,4-Д	10,0 - 200,0 0,050 - 1,0	0,9+0,066·С 0,003+0,098·С	0,7+0,053·С 0,003+0,078·С	1,8+0,13·С 0,007+0,20·С
2	2,4-Д	2,0 - 10,0 св. 10,0 - 30,0 св. 30,0 - 60,0	0,3+0,022·С 1 1	0,2+0,018·С 1 3	0,6 + 0,044·С 2 5

При выполнении измерений массовой концентрации МЦПА свыше 200 мкг/дм^3 и 2,4-Д свыше 1,0 мкг/дм^3 при измерении по варианту 1 методики, а также массовой концентрации 2,4-Д свыше 60 мкг/дм^3 при измерении по варианту 2 методики, погрешности измерений для соответствующих гербицидов не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 2 зависимостям.

3 Метод измерения

Определение основано на извлечении гербицидов из подкисленной пробы воды экстрагированием диэтиловым эфиром. Выделенные МЦПА и 2,4-Д этерифицируют с помощью бор трёхфтористый-метанол комплекса при определении по варианту 1 или этанолом в присутствии серной кислоты при определении по варианту 2. По варианту 1 определяют как 2,4-Д, так и МЦПА, по варианту 2 - только 2,4-Д. Эфиры МЦПА и 2,4-Д извлекают из реакционной смеси н-гексаном и количественно определяют методом газожидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов.

Идентификацию эфиров МЦПА и 2,4-Д осуществляют по временам удерживания на хроматограммах пробы и этерифицированных образцов гербицидов. Количественный расчёт содержания определяемых гербицидов проводят по высотам их хроматографических пиков на хроматограммах стандартного раствора и пробы.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Хроматограф газовый типа Цвет-550 или другого типа, с детектором по захвату электронов (ДПР, ИРД и др. типа) - 1

4.1.2 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104 или другого типа, равноценные по точности - 1

4.1.3 Весы технические лабораторные 4 класса точности с пределом взвешивания 200 г - 1

4.1.4 Микрошприц МШ-10М, ТУ 2-833-106 - 1

4.1.5 Термометр лабораторный с пределами измерения 0-100 °С, ГОСТ 215 - 1

4.1.6 Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа - 1

4.1.7 Шкаф сушильный любого типа - 1

4.1.8 Микрокомпрессор аквариумный любого типа - 1

4.1.9 Насос вакуумный ВН-494 или аналогичного типа - 1

4.1.10 Центрифуга настольная ОПн-3 с ротором-крестовиной или аналогичного типа со скоростью вращения до 3000 об/мин - 1

4.1.11 Плитка электрическая с регулируемым нагревом - 1

4.1.12 Баня водяная любого типа - 1

4.1.13 Испаритель ротационный ИР-1М, ТУ 25-11-917, - 1

или аппарат для концентрирования экстрактов (аппарат Кудерна-Даниша, см. рисунок 1а), - 6

или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 $см^3$, (см. рисунок 1б) - 6

4.1.14 Колонка хроматографические стеклянная длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм - 1

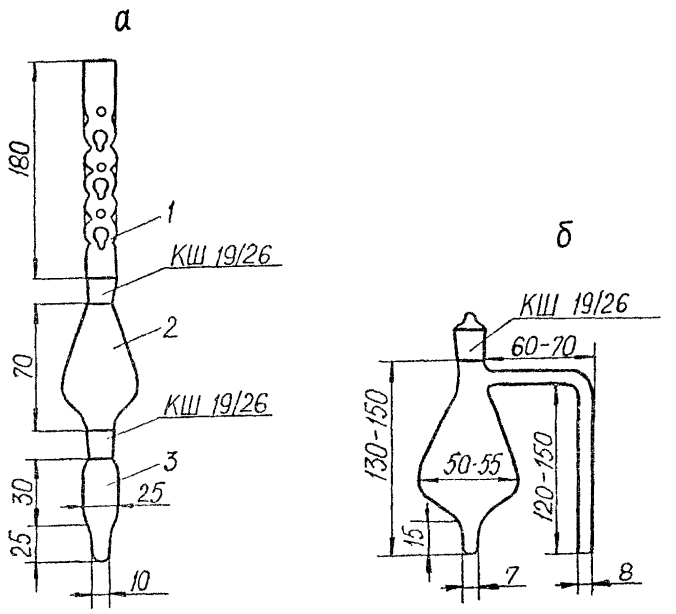
4.1.15 Колбы мерные, ГОСТ 1770, вместимостью: 25 $см^3$ - 7

50 $см^3$ - 7

4.1.16 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности, ГОСТ 29227, вместимостью: 1 $см^3$ - 5

2 $см^3$ - 6

5 $см^3$ - 6



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

4.1.15 Колбы мерные, ГОСТ 1770, вместимостью: 25 $см^3$ - 7
50 $см^3$ - 7

4.1.16 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности, ГОСТ 29227, вместимостью: 1 $см^3$ - 5
2 $см^3$ - 6
5 $см^3$ - 6

4.1.17 Цилиндры мерные, ГОСТ 1770, вместимостью: 10 $см^3$ - 2
25 $см^3$ - 2
100 $см^3$ - 1
250 $см^3$ - 1
0,5-1,0 $дм^3$ - 1

4.1.18 Пробирки градуированные с притёртыми пробками исполнения 2, ГОСТ 1770, вместимостью 10 $см^3$ с ценой деления 0,1 $см^3$ - 12

4.1.19 Колбы конические с притёртыми пробками, ГОСТ 25336, вместимостью 100 - 250 $см^3$ - 6

4.1.20 Воронки делительные, ГОСТ 25336, вместимостью 10 $см^3$ - 6
25 $см^3$ - 6
0,5-1,0 $дм^3$ -12

4.1.21 Воронки лабораторные, ГОСТ 25336, диаметром 40-60 мм -12

4.1.22 Химические стаканы, ГОСТ 25336, вместимостью 0,5-1,0 $дм^3$ - 6

4.1.23 Колба круглодонная со шлифом, ГОСТ 25336 - 1

4.1.24 Холодильник водяной со шлифами, ГОСТ 25336 - 1

4.1.25 Эксикатор, ГОСТ 25336 - 1

4.1.26 Склянка для очистки газов, СПТ, ГОСТ 25336 - 1

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 Стандартные образцы или препараты МЦПА (2М-4Х) и 2,4-Д с содержанием основного вещества не ниже 95 %.

4.2.2 Хромосорб W-HP или Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесённой неподвижной фазы SE-30 или XE-60

4.2.3 н-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375, перегнанный

4.2.4 Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603, свежеперегнанный или ацетон, ос.ч., ТУ 6-09-3513

4.2.5 Эфир диэтиловый, ч.д.а., ГОСТ 6265

4.2.6 Спирт этиловый ректификованный, ГОСТ 18300

4.2.7 Бор трёхфтористый-метанол комплекс (14,5-15,5 %), ч., (реактив используется при определении по варианту 1)

4.2.8 Кислота серная, х.ч., концентрированная, ГОСТ 4204

4.2.9 Гидроксид калия, ч.д.а., ГОСТ 4328, или гидроксид натрия, ч.д.а., ГОСТ 4328

4.2.9 Гидроксид калия, ч.д.а., ГОСТ 4328, или гидроксид натрия, ч.д.а., ГОСТ 4328

4.2.10 Сульфат натрия безводный, ч.д.а., ГОСТ 4166

4.2.11 Гидрокарбонат натрия, х.ч., ГОСТ 4201

4.2.12 Оксид магния, ч.д.а., ГОСТ 4526, или оксид кальция, ч.д.а., ГОСТ 8677 (реактивы используются только при определении по варианту 2)

4.2.13 Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181

4.2.14 Азот газообразный особой чистоты, МРТУ 6-02-375, или азот нулевой поверочный, ТУ 6-21-39 - 1 баллон

4.2.15 Уголь активный БАУ, ГОСТ 6217

4.2.16 Стеклоткань или стекловата, ГОСТ 10146, промытая ацетоном и н-гексаном

4.2.17 Вода дистиллированная, ГОСТ 6709

5 Отбор и хранение проб

Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 с помощью стеклянного батометра. Из батометра пробу без фильтрования переносят в стеклянные бутыли вместимостью 0,5-1,0 $дм^3$ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой

пленкой или алюминиевой фольгой корковыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды, резиновых и полиэтиленовых пробок не допускается.

Пробы воды, предназначенные для определения в них МЦПА и 2,4-Д хранят не более 5-6 сут при температуре 5-7 °С.

Осушенные безводным сульфатом натрия эфирные экстракты (7.3) в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре 5-7 °С не более 3 сут. Сухие остатки эфирных экстрактов (7.4) в этих условиях можно хранить до 30 сут.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Приготовление растворов и реактивов

6.1.1 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.

6.1.2 Диэтиловый эфир

Перед употреблением диэтиловый эфир очищают от органических примесей. Для этого к диэтиловому эфиру, налитому в склянку с навинчивающейся пробкой (наиболее целесообразно использовать склянку из-под растворителей) добавляют 3-5 г гидроксида натрия или калия.

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

К диэтиловому эфиру в новой склянке добавляют, примерно, 5 г

гидроксида натрия (калия), закрывают её плотно крышкой и оставляют примерно на 2 сут, периодически встряхивая. Затем диэтиловый эфир фильтруют через 10-15 г прокалённого сульфата натрия, помещённого в лабораторную воронку на подложку из промытой н-гексаном ваты, и перегоняют. Применяют свежеперегнанный диэтиловый эфир.

6.1.3 Сульфат натрия, 10 % водный раствор

Растворяют 22 г безводного сульфата натрия (непрокалённого) в 200 $см^3$ дистиллированной воды. После растворения навески раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 10 $см^3$ н-гексана. Гексановый слой отбрасывают.

6.1.4 Гидрокарбонат натрия, 0,5 % водный раствор, содержащий 10 % сульфата натрия

Растворяют 1,0 г гидрокарбоната натрия в 200 $см^3$ дистиллированной воды. После растворения гидрокарбоната натрия в этом же растворе растворяют 22 г безводного сульфата натрия. Полученный раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 100 $см^3$ н-гексана. Гексановый слой отбрасывают.

6.1.5 Оксид магния или кальция

Перед употреблением для очистки этилового спирта препарат прокаливают при температуре 350 °С в течение 5 ч. Реактив используют при определении только по варианту 2.

6.1.6 Спирт этиловый

Спирт используют после очистки. Для этого его кипятят в колбе с обратным холодильником над прокалённым оксидом магния или кальция (5 г оксида на каждые 100 $см^3$ этанола) в течение 3 ч. После этого спирт перегоняют. Реактив используется при определении только по варианту 2.

6.1.7 Дистиллированная вода, очищенная н-гексаном

Очищают, экстрагируя 1 $дм^3$ дистиллированной воды в делительной воронке 10 $см^3$ н-гексана и отбрасывая гексановый экстракт.

6.2 Приготовление стандартных растворов МЦПА и 2,4-Д

Стандартные растворы гербицидов готовят из стандартных образцов или препаратов гербицидов.

В случае использования стандартных образцов гербицидов производят разбавление исходных растворов в соответствии с инструкцией по их применению.

6.2.1 Основной стандартный раствор МЦПА

Перед проведением операций по приготовлению растворов гербицидов весовым методом необходимо препараты гербицидов и ацетон выдержать в течение двух часов в рабочем помещении.

Отвешивают на аналитических весах 0,125 г или 0,250 г препарата МЦПА, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью соответственно 25 или 50 $см^3$, растворяют в небольшом количестве ацетона и доводят объём до метки на колбе ацетоном спустя 2-3 ч после растворения препарата МЦПА. Полученному раствору приписывают концентрацию 5 $мг/см^3$.

Раствор хранят в холодильнике не более 6 мес.

6.2.2 Основной стандартный раствор 2,4-Д

Отвешивают на аналитических весах 0,005 г препарата 2,4-Д, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, растворяют в небольшом объёме ацетона и доводят объём до метки на колбе ацетоном спустя 2-3 ч после растворения препарата 2,4-Д. Полученному раствору приписывают концентрацию 100 $мкг/см^3$.

Раствор хранят в холодильнике не более 6 мес.

6.2.3 Промежуточный стандартный раствор МЦПА

Отбирают пипеткой в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ 2,5 $см^3$ основного раствора МЦПА, приготовленного по 6.2.1, и доводят объём раствора до метки на колбе ацетоном. Полученному раствору приписывают концентрацию 500 $мкг/см^3$. Раствор используют при определении по варианту 1.

Раствор хранят в холодильнике не более 3 мес.

6.2.4 Промежуточный стандартный раствор 2,4-Д

Отбирают пипеткой в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ 2,5 $см^3$

основного раствора 2,4-Д, приготовленного по 6.2.2, и доводят объём раствора до метки на колбе ацетоном. Полученному раствору приписывают концентрацию 5 мкг/см ^{3}. Раствор используют при определении, как по варианту 1, так и по варианту 2.

Раствор хранят в холодильнике не более 3 мес.

6.2.5 Рабочие стандартные растворы смеси МЦПА и 2,4-Д

Растворы смеси гербицидов МЦПА и 2,4-Д, предназначенные для приготовления стандартных образцов метиловых эфиров МЦПА и 2,4-Д, готовят из промежуточных и основных растворов (6.2.1-6.2.4), отмеряя пипетками объёмы растворов, указанные в таблице 3, в мерные колбы вместимостью 25 см ^{3}. До объёма 25 см ^{3} смеси доводят ацетоном. Приписываемые каждому раствору значения концентрации компонентов указаны в таблице 3.

Таблица 3 - Рабочие стандартные растворы смеси МЦПА и 2,4-Д

Номер раствора	Состав растворов	Используемый раствор гербицида	Объем раствора, см ^{3}, вносимый в мерную колбу вместимостью 25 см ^{3}	Содержание гербицида в смеси, мкг/см ^{3}
1	МЦПА	промежуточный	0,5	10,0
	2,4-Д	промежуточный	0,25	0,05
2	МЦПА	промежуточный	1,0	20,0
	2,4-Д	промежуточный	0,5	0,10
3	МЦПА	промежуточный	2,5	50,0
	2,4-Д	промежуточный	1,0	0,20
4	МЦПА	промежуточный	5,0	100,0
	2,4-Д	промежуточный	2,5	0,50
5	МЦПА	основной	1,0	200,0
	2,4-Д	промежуточный	5,0	1,0

Рабочие стандартные растворы смеси гербицидов используют при определении по варианту 1.

Растворы хранят в холодильнике не более 1 мес.

6.2.6 Стандартные образцы смеси метиловых эфиров МЦПА и 2,4-Д

Стандартные образцы метиловых эфиров МЦПА и 2,4-Д готовят из стандартных растворов смеси этих гербицидов, полученных по 6.2.5.

Для этого в пробирку с притёртой пробкой вместимостью 10 $см^3$ пипеткой вносят 0,5 $см^3$ соответствующего стандартного раствора смеси МЦПА и 2,4-Д (таблица 3). Содержимое пробирки упаривают под струёй азота или воздуха на водяной бане при температуре 40 - 45 °С досуха. Далее осуществляют этерификацию сухого остатка и извлечение метиловых эфиров 2,4-Д и МЦПА по 7.5.1.

Полученный гексановый экстракт, упаренный до объёма 1 $см^3$, используют в качестве стандартного образца смеси метиловых эфиров МЦПА и 2,4-Д при определении по варианту 1. Высоты пиков на хроматограмме полученного таким образом стандартного образца соответствуют концентрациям МЦПА и 2,4-Д во взятом для этерификации растворе смеси этих гербицидов (таблица 3). Высоты хроматографических пиков, отвечающих данным концентрациям МЦПА и 2,4-Д, находят как среднее из 2-3 хроматографирований.

Стандартные образцы смеси метиловых эфиров МЦПА и 2,4-Д хранят в холодильнике не более 5 сут.

6.2.7 Рабочие стандартные растворы 2,4-Д

Растворы 2,4-Д, предназначенные для приготовления стандартных образцов этилового эфира 2,4-Д, готовят из промежуточного и основного растворов 2,4-Д (6.2.2 и 6.2.4), отмеряя пипетками объёмы растворов, указанные в таблице 4, в пробирки с притёртыми пробками вместимостью 10 $см^3$. До объёма 10 $см^3$ смесь доводят ацетоном. Приписываемые каждому раствору значения концентрации указаны в таблице 4.

Рабочие стандартные растворы 2,4-Д используют при определении гербицидов по варианту 2.

Растворы хранят в холодильнике не более 1 мес.

Таблица 4 - Рабочие стандартные растворы 2,4-Д

Номер раствора	Используемый раствор 2,4-Д	Объем раствора, $см^3$, вносимый в пробирку вместимостью 10 $см^3$	Концентрация 2,4-Д в стандартном растворе, мкг/$см^3$
1	промежуточный	2,0	1,0
2	промежуточный	4,0	2,0
3	основной	0,5	5,0
4	основной	1,5	15,0
5	основной	3,0	30,0

*) В качестве рабочего стандартного раствора № 3 может использоваться промежуточный стандартный раствор 2,4-Д

6.2.8 Стандартные образцы этилового эфира 2,4-Д

Стандартные образцы этилового эфира 2,4-Д готовят из стандартных растворов этого гербицида, приготовленных по 6.2.7. Для этого в пробирку с притёртой пробкой вместимостью 10 $см^3$ пипеткой вносят 1,0 $см^3$ соответствующего стандартного раствора 2,4-Д (таблица 4).

Содержимое пробирки упаривают под струёй азота или воздуха на водяной бане при температуре 40-45 °С досуха. Далее осуществляют эстерификацию сухого остатка и извлечение этилового эфира 2,4-Д по 7.5.2.

Полученный гексановый экстракт, доведённый до объёма 4 $см^3$,используют в качестве стандартного образца этилового эфира 2,4-Д при определении по варианту 2. Высоты пиков на хроматограммах полученных таким образом стандартных образцов соответствуют концентрациям 2,4-Д во взятых для этерификации растворах 2,4-Д (таблица 4). Высоту хроматографического пика, отвечающего данной концентрации 2,4-Д, находят как среднее из 2-3 хроматографирований.

Стандартные образцы этилового эфира 2,4-Д хранят в холодильнике не более 5 сут.

6.3 Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную хроматографическую колонку внутренним диаметром 3 мм и длиной 1 м промывают последовательно ацетоном и н-гексаном, сушат при температуре 110-120 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой (4.2.2).

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

Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку 35-45 см ^{3}/мин, выдерживают колонку при температуре 60-70 °С в течение 20-30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2-3 град/мин до 260 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8-10 ч.

6.4 Подготовка хроматографа

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

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа (7.6). После выхода прибора на рабочий режим вводят несколько раз по 4-5 мм^3 того или иного стандартного образца (6.2.6 или 6.2.8, в зависимости от варианта определения) и проверяют эффективность хроматографирования гербицидов.

6.5 Приготовление фильтра для очистки воздуха

Используемый для упаривания стандартных растворов и экстрактов воздух (6.2.6, 6.2.8, 7.4, 7.5) необходимо очищать, пропуская через фильтр с активным углем. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов (4.1.26). Входной отросток 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. Оставшуюся незаполненной углем выходную часть склянки заполняют медицинской ватой. После этого входной отросток склянки соединяют с аквариумным микрокомпрессором, а выходящий из выходного отростка очищенный воздух используют для упаривания экстрактов.

7 Выполнение измерений

7.1 Холостое измерение

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

Для выполнения холостого определения берут 0,5 $дм^3$ дистиллированной воды и обрабатывают её по 7.2-7.4, а также по 7.5.1 или по 7.5.2 настоящей методики в зависимости от применяемого варианта определения.

Если на хроматограммах холостого опыта имеются пики, по временам удерживания совпадающие с пиками определяемых гербицидов, необходимо установить, какой из реактивов или материалов загрязнён и провести его очистку или заменить этим же реактивом или материалом, но из другой партии.

7.2 Предварительное экстрагирование проб воды н-гексаном

Нефильтрованную пробу воды объемом 0,5 $дм^3$ помещают в делительную воронку, добавляют 20 $см^3$ н-гексана, закрывают воронку

пробкой и встряхивают её в течение 3 мин.

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

7.3 Извлечение гербицидов из проб воды

В очищенную н-гексаном по 7.2 пробу воды в делительной воронке пипеткой вносят 2 см ^{3} концентрированной серной кислоты и содержимое воронки перемешивают. С помощью универсальной индикаторной бумаги проверяют величину pH подкисленной пробы воды. Если величина pH больше 2, в пробу добавляют еще 0,5-1,0 см ^{3} кислоты.

К подкисленной пробе воды добавляют 80-100 см ^{3} очищенного по 6.1.2 диэтилового эфира (объём определяется типом анализируемой воды и окружающей температурой; объём первого экстракта должен составлять 30-35 см ^{3}) и экстрагируют пробу воды встряхиванием в течение 5 мин, периодически приоткрывая пробку делительной воронки.

Дают содержимому воронки расслоиться в течение 15-20 мин. Водный слой сливают в химический стакан, а эфирный экстракт переносят в коническую колбу (4.1.19).

Пробу воды возвращают в делительную воронку и повторно экстрагируют диэтиловым эфиром объёмом 20 см ^{3}. После расслоения содержимого делительной воронки водную фазу отбрасывают, а экстракт объединяют с первым экстрактом в конической колбе. Делительную воронку ополаскивают внутри дважды диэтиловым эфиром объёмами по 10-15 см ^{3} и промывные порции эфира также объединяют с экстрактом.

В колбу с объединенным эфирным экстрактом и промывными порциями эфира вносят безводный сульфат натрия в количестве 4-5 г при постоянном перемешивании содержимого колбы. Затем эфирный

экстракт фильтруют через предварительно смоченный диэтиловым эфиром слой безводного сульфата натрия, помещенного в количестве 7-8 г в воронку на подложку из обезжиренной медицинской ваты. Колбу, в которой был экстракт, обмывают дважды диэтиловым эфиром объемами по 5-6 см ^{3}, фильтруя промывные порции диэтилового эфира через тот же слой безводного сульфата натрия, который затем промывают диэтиловым эфиром объемом 4-6 см ^{3}.

Весь фильтрат (экстракты и промывные порции диэтилового эфира) собирают в аппарат Кудерна-Даниша (4.1.13). Если экстракт необходимо оставить на хранение, то фильтрат собирают в колбу с притёртой пробкой (4.1.19).

7.4 Концентрирование экстракта

К аппарату Кудерна-Даниша, содержащему полученный по 7.3 экстракт, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре около 45 °С так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости - защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном). Экстракт упаривают в этих условиях до объёма, примерно, 0,5 см ^{3}. Удаление растворителя длится 10-20 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе.

Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают изнутри 3-4 см ^{3} диэтилового эфира, отсоединяют нижнюю пробирку с концентратом и её содержимое переносят в пробирку с притертой пробкой, фильтруя через 2 г безводного сульфата натрия, помещённого в воронку на подложку из обезжиренной ваты. Пробирку аппарата дважды обмывают внутри диэтиловым эфиром объёмами примерно по 2 см ^{3} и промывные порции диэтилового эфира также пропускают через тот же слой сульфата натрия, который затем промывают порцией диэтилового эфира объёмом 2 см ^{3}.

Пробирку с фильтратом помещают на водяную баню с температурой около 45 °С и её содержимое упаривают под струёй азота или воздуха досуха, следя за тем, чтобы эфир в процессе его

упаривания не переохлаждался.

Если эфирный экстракт (7 3) собирали в колбу с притертой пробкой, то после перенесения содержимого колбы в аппарат Кудерна-Даниша колбу ополаскивают дважды диэтиловым эфиром объёмами по 2-3 см ^{3}, промывные порции эфира также помещают в аппарат Кудерна-Даниша и после этого осуществляют концентрирование.

Вместо аппарата Кудерна-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом (3.1.13) при температуре водяной бани около 40 °С (следует избегать бурного кипения содержимого колбы) или с помощью ротационного испарителя.

7.5 Этерификация МЦПА и 2,4-Д и извлечение их эфиров

7.5.1 Метилирование МЦПА и 2,4-Д и извлечение их метиловых эфиров (вариант 1)

В пробирку с сухим остатком эфирного экстракта, полученным по 7.4, вносят 1 см ^{3} комплекса бор трехфтористый-метанол (4.2.7) Пробирку закрывают притёртой пробкой и помещают на водяную баню с температурой (55 ±2) °С на 20 мин.

Пробирку извлекают из водяной бани, охлаждают до комнатной температуры и вносят в неё 3 см ^{3} дистиллированной воды, очищенной н-гексаном Содержимое пробирки перемешивают, добавляют 2 см ^{3} н-гексана, закрывают пробирку пробкой и энергично встряхивают в течение 2 мин. Дают смеси расслоиться, гексановый слой собирают пипеткой, стараясь не захватить нижний водный слой, и переносят его в делительную воронку вместимостью 10 см ^{3}, куда предварительно наливают 3 см ^{3} 0,5 % раствора гидрокарбоната натрия (6.1.4). В пробирку опять вносят 2 см ^{3} н-гексана и повторяют экстрагирование. Второй гексановый экстракт объединяют с первым.

Делительную воронку с объединённым гексановым экстрактом закрывают пробкой, несколько раз встряхивают и после разделения слоёв водный слой отбрасывают После этого гексановый экстракт промывают, встряхивая с 3 см ^{3} 10 % раствора сульфата натрия (4.1.3).

После разделения слоёв водный слой отбрасывают, а гексановый экстракт фильтруют через 1,0-1,5 г безводного сульфата натрия, помещенного в воронку на подложку из обезжиренной ваты и предварительно смоченного н-гексаном. Делительную воронку ополаскивают 3 раза н-гексаном объёмами по 0,5 $см^3$ и пропускают промывные порции гексана через тот же слой безводного сульфата натрия, который затем промывают 1 $см^3$ н-гексана. Фильтрат собирают в градуированную пробирку с притёртой пробкой вместимостью 10 $см^3$. Объём фильтрата доводят до 1 $см^3$ упариванием его струёй азота или воздуха на водяной бане при температуре 65-70 °С. Аликвоту гексанового экстракта объёмом 5-6 $мм^3$ вводят в хроматограф для количественного определения 2,4-Д и (или) МЦПА.

7.5.2 Этилирование 2,4-Д и извлечение этилового эфира 2,4-Д (вариант 2)

В пробирку с сухим остатком эфирного экстракта, полученным по 7.4, вносят 1 $см^3$ этилового спирта (6.1.6) и, после растворения сухого остатка, 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Пробирку закрывают притёртой пробкой, содержимое пробирки перемешивают и помещают пробирку на водяную баню с температурой 84-86 °С на 20 мин.

Пробирку извлекают из водяной бани и далее поступают аналогично изложенному в 7.5.1, упаривая фильтрат гексанового экстракта до 4 $см^3$. Аликвоту гексанового экст-ракта объёмом 5-6 $мм^3$ вводят в хроматограф для количественного определения 2,4-Д.

7.6 Хроматографирование

Хроматографирование гексановых экстрактов, полученных по 7.5 или по 7.5.2, осуществляют на хроматографе, подготовленном по 6.4.

Для этого в испаритель хроматографа вводят 5-6 $мм^3$ стандартного образца метиловых эфиров МЦПА и 2,4-Д (6.2.6) или этилового эфира 2,4-Д (6.2.8), в зависимости от варианта определения, и записывают хроматограмму. Устанавливают времена удерживания и

высоты соответствующих хроматографических пиков, отвечающие концентрациям гербицидов в данном стандартном растворе (таблицы 3 или 4), по результатам хроматографирования гексановых экстрактов, полученных в результате 2-3 параллельных этерификаций данного стандартного раствора (4.2.6 или 4.2.8). Эти параметры следует проверять ежедневно перед началом измерения после выхода хроматографа на рабочий режим.

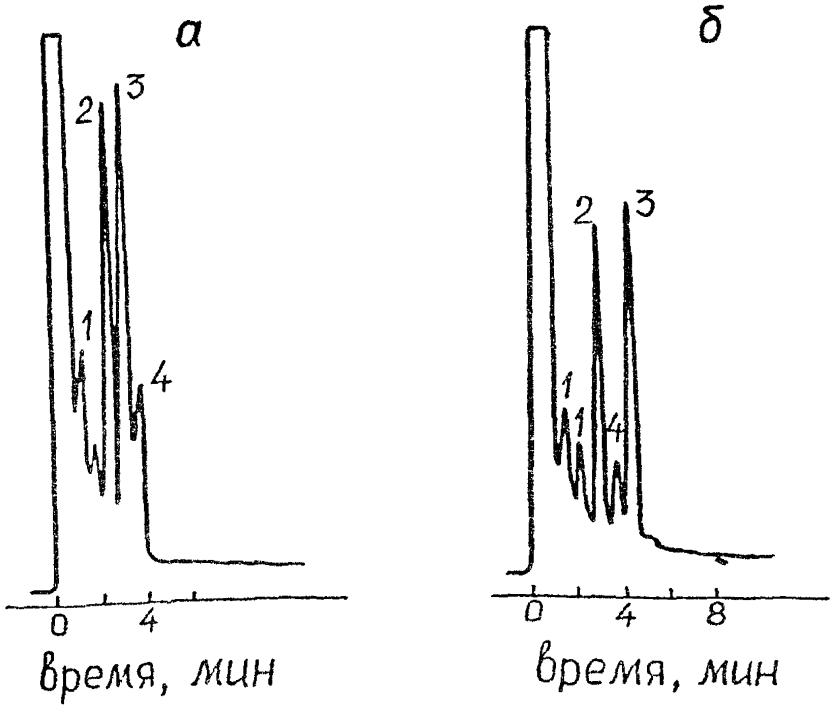
Характерные хроматограммы гексановых экстрактов, содержащих метиловые эфиры МЦПА и 2,4-Д и этиловый эфир 2,4-Д, представлены на рисунках 2 и 3 соответственно.

Затем в испаритель хроматографа вводят 5-6 мм^3 гексанового экстракта (7.5.1-7.5.2). Гербициды идентифицируют, сравнивая времена удерживания их эфиров на хроматограмме стандартного образца с временами удерживания пиков на хроматограммах проб.

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

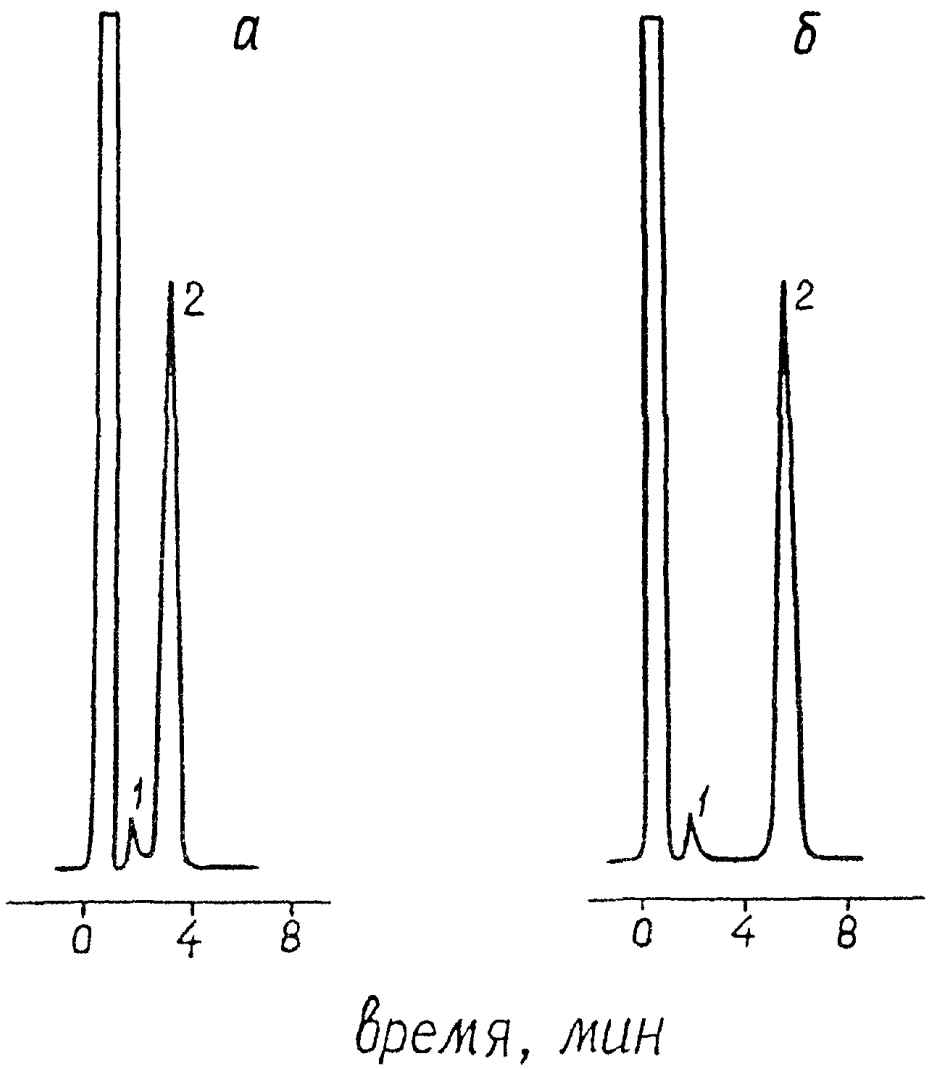
- температура испарителя - 220-230 °С;
- температура колонки - 190-210 °С;
- температура детектора - 270-290 °С;
- расход азота через колонку - 30-50 см ^{3}/мин;
- расход газа-носителя на поддув детектора - в соответствии с руководством по эксплуатации данного хроматографа;
- скорость диаграммной ленты - 240 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе - в зависимости от определяемых концентраций;
- объемы вводимых в хроматограф аликвот стандартного раствора и пробы должны быть одинаковы.

При хроматографировании проб следует стремиться к тому, чтобы концентрации определяемых гербицидов находились в пределах аттестованных диапазонов концентраций. Если содержание определяемых гербицидов в пробе превышает верхний предел измеряемых по методике диапазонов концентраций, то гексановый экстракт (7.5.1-7.5.2) разбавляют н-гексаном в соответствующее число раз.



1 - пики хроматографической системы, 2 - МЦПА, 3 - 2,4-Д,
4 - примесь в МЦПА

Рисунок 2- Хроматограммы гексанового экстракта метиловых эфиров МЦПА и 2,4-Д при использовании колонок с неподвижными фазами SE-30 (а) и XE-60 (б)



1 - пик хроматографическойи системы, 2 - 2,4-Д

Рисунок 3- Хроматограммы гексанового экстракта этилового эфира 2,4-Д при использовании колонок с неподвижными фазами SE-30 (а) и XE-60 (б)

7.7 Определение коэффициентов пересчёта

В процессе проведения операций анализа проб воды (7.2-7.5) происходит некоторая потеря определяемых гербицидов. Поэтому, во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают содержание гербицидов, введен коэффициент пересчёта К, учитывающий эту потерю (8.1). Величина потерь гербицидов при их определении зависит, главным образом, от применяемого оборудования для концентрирования экстрактов и типа анализируемой природной воды.

Для определения коэффициентов пересчёта в две делительные воронки вносят по 0.5 $дм^3$ природной воды данного типа. В одну из проб добавляют 0,5 $см^3$ того или иного стандартного раствора смеси МЦПА и 2,4-Д (7.2.5) или 1 $см^3$ стандартного раствора 2,4-Д (7.2.7), в зависимости от варианта анализа, и содержимое воронки перемешивают встряхиванием. Затем обе пробы анализируют по 7.2-7.4, 7.5.1 или по 7.2-7.4, 7.5.2, применяя то оборудование для концентрирования экстрактов, которое используется в данной лаборатории.

Пробы воды, как с добавками, так и без добавок, анализируют в 4-5 повторностях. Рассчитывают коэффициенты пересчёта каждого из гербицидов по формуле, приведённой в 8.2. С пробами воды другого типа определение коэффициентов пересчёта повторяют.

Полученные при метрологической аттестации настоящей методики ориентировочные коэффициенты пересчёта составляют 1,20 и 1,27 для МЦПА и 2,4-Д, соответственно, при их определении по варианту 1 и 1,24 для 2,4-Д при его определении по варианту 2.

7.8 Устранение мешающих влияний

Мешающее влияние ряда веществ (хлорорганические пестициды, эфиры галогенированных кислот, галогенированные углеводороды и т.п.) практически устраняется операцией предварительного экстрагирования пробы воды н-гексаном по 7.2.

Содержащиеся в этиловом спирте посторонние соединения в условиях этерификации по 5.5.2 (вариант 2) образуют неидентифицированные соединения, обуславливающие размытый хроматографический пик в области выхода пиков МЦПА и 2,4-Д. Очистка этилового спирта по 6.1.6 в значительной степени снижает это мешающее влияние и позволяет осуществлять определение 2,4-Д в виде этилового эфира (рисунок 3). Однако, остающиеся в этиловом спирте после его очистки вещества существенно мешают определению МЦПА в виде этилового эфира из-за того, что отклик электронозахватного детектора на МЦПА невелик (особенно по сравнению с 2,4-Д). Поэтому из-за мешающего влияния упомянутых соединений, присутствующих в небольшом количестве в очищенном этиловом спирте, определение МЦПА в виде этилового эфира возможно только, начиная с концентраций этого гербицида около 200 мкг/дм^3. Это обусловливает то, что по варианту 2 настоящей методики определению подлежит только 2,4-Д.

8 Вычисление результатов измерений

8.1 Вычисление результатов измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д

Массовую концентрацию каждого гербицида в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot h_x \cdot V_1 \cdot K \cdot n}{h_{ст} \cdot V_2}, \qquad (1)$$

где C_x - концентрация данного гербицида в анализируемой пробе воды, мкг/дм^3;

$C_{ст}$ - концентрация данного гербицида в стандартном растворе (6.2.5, если используется вариант 1, или 6.2.7, если вариант 2), взятом для приготовления стандартных образцов метиловых или этиловых эфиров гербицидов, мкг/см^3;

h_x - высота пика метилового или этилового эфира данного гербицида на хроматограмме анализируемой пробы, мм;

$h_{ст}$ - высота пика метилового или этилового эфира данного гербицида на хроматограмме стандартного образца (6.2.6 или 6.2.8), мм;

V_1 - объём стандартного раствора смеси МЦПА и 2,4-Д (6.2.5) или объём стандартного раствора 2,4-Д (6.2.7), взятого для приготовления стандартного образца (6.2.6 или 6.2.8), $см^3$;

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

K - коэффициент, учитывающий потери данного гербицида в процессе анализа;

n - коэффициент, учитывающий разбавление гексановых экстрактов (7.5.1 или 7.5.2), если концентрация гербицидов в пробе выходит за верхний предел аттестованного диапазона концентраций; в случае анализа по варианту 1 коэффициент n численно равен конечному объёму V экстракта, из которого отбирают аликвоту для хроматографирования; в случае анализа по варианту 2 коэффициент n численно равен V/4.

Если та или иная часть аттестованного диапазона концентраций гербицидов (таблица 2) попадает в диапазон нелинейного детектирования, то для этой части диапазона концентраций строят градуировочный график.

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

$$C_x \pm \Delta, \text{ мкг/ дм}^3 \ (P = 0{,}95), \qquad (2)$$

где Δ - характеристика погрешности определения для данной массовой концентрации конкретного соединения (таблица 2).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

8.2 Вычисление коэффициентов пересчёта

Коэффициент пересчёта (К) того или иного гербицида вычисляют по формуле:

$$K = \frac{C_д}{C_{пр} - C}, \qquad (3)$$

где $C_д$ - добавка данного гербицида к пробе воды, мкг/дм^3;

$C_{пр}$ - концентрация данного гербицида в пробе воды с добавкой (среднее из 4-5 измерений), мкг/дм^3;

С - концентрация данного гербицида в пробе воды без добавки (среднее из 4-5 измерений), мкг/дм^3.

Содержание того или иного гербицида в пробах воды с добавками и без добавок ($C_{пр}$ и С, соответственно) находят по формуле:

$$C_{пр} \text{ или } C = \frac{C_{ст} \cdot h_1 \cdot V_1 \cdot n}{h_{ст} \cdot V_2}, \qquad (4)$$

где значения символов те же, что и в формуле (1).

9 Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности проводят с использованием метода добавок. Периодичность контроля - не менее одной контрольной на 15-20 рабочих проб за период, в течение которого условия проведения анализа неизменны.

Для выполнения контроля измеряют концентрацию определяемого гербицида в пробе без добавки (С) и в пробе с известной добавкой ($C_{пр}$).

Добавка ($C_д$) к пробе должна составлять не более 100 % от содержания конкретного гербицида в пробе. При отсутствии гербицида в пробе добавка должна быть равна удвоенной минимально определяемой концентрации. Пробу с добавкой анализируют одновременно с рабочими пробами.

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

$$| C_{пр} - C - C_{д} | \leq K_{п} \qquad (5)$$

Норматив контроля ($K_{п}$) рассчитывают по формуле:

$$K_{п} = \Delta_{c} + 2{,}77\ \sigma(\mathring{\Delta}) \qquad (P=0{,}95), \qquad (6)$$

где Δ_{c} и $2{,}77\ \sigma(\mathring{\Delta})$ - характеристики систематической и случайной составляющих погрешности измерения концентрации конкретного гербицида в пробе без добавки С (таблица 2).

Если в исходной пробе определяемый пестицид не обнаружен, то погрешность рассчитывают для концентрации добавки.

При превышении норматива повторяют определение с использованием другой пробы. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

10 Требования безопасности

10.1 При выполнении измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в пробах поверхностных вод суши соблюдают требования безопасности, установленные в "Правилах по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета", Л., Гидрометеоиздат, 1983, или в "Типовой инструкции по технике безопасности для гидрохимических лабораторий служб Роскомвода", М., 1995.

10.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении определений, относятся к 2, 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

10.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

10.4 Определение следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. Оператор, выполняющий определение, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с МЦПА и 2,4-Д.

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

11 Требования к квалификации операторов

Анализ проб на содержание МЦПА и 2,4-Д должен выполняться квалифицированным химиком-аналитиком, прошедшим соответствующую подготовку, знающим основы газовой хроматографии, владеющим техникой экстрагирования, очистки растворителей и хроматографирования.

12 Затраты времени на проведение анализа

Для проведения анализа серии из 6 проб воды по варианту 1 требуется:

- на подготовку посуды - 1,5 чел.-ч;
- на приготовление реактивов, материалов и растворов - 2 чел.-ч;
- на проведение определения и вычисления - 11 чел.-ч.

Для проведения анализа серии из 6 проб воды по варианту 2 требуется:

- на подготовку посуды - 1,5 чел.-ч;
- на приготовление реактивов, материалов и растворов - 3 чел.-ч;
- на проведение определения и вычисления - 11 чел.-ч.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА РОССИИ ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 94
об аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в поверхностных водах суши газохроматографическим методом.

ОСНОВАНА на извлечении гербицидов из подкисленной пробы воды экстрагированием диэтиловым эфиром. Выделенные МЦПА и 2,4-Д этерифицируют с помощью бор трёхфтористый-метанол комплекса при определении по варианту 1 или этанолом в присутствии серной кислоты при определении по варианту 2. По варианту 1 определяют как 2,4-Д, так и МЦПА, по варианту 2 - только 2,4-Д. Эфиры МЦПА и 2,4-Д извлекают из реакционной смеси н-гексаном и количественно определяют методом газожид-
костной хроматографии с детектором по захвату электронов.

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.438-95.

АТТЕСТОВАНА в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1992 г. и метрологической экспертизы материалов в 1995 г.

В результате аттестации МВИ установлено:

1 МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Значения характеристик погрешности и её составляющих при выполнении измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д (P=0,95)

Вариант	Пестицид	Диапазон измеряемых концентраций С, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
			случайной, $\sigma\left(\overset{\circ}{\Lambda}\right)$	систематической Δ_c	
1	МЦПА 2,4-Д	10,0 - 200,0 0,050 - 1,0	0,9+0,066·С 0,003+0,098·С	0,7+0,053·С 0,003+0,078·С	1,8+0,13·С 0,007+0,20·С
2	2,4-Д	2,0 - 10,0 св. 10,0 - 30,0 св. 30,0 - 60,0	0,3+0,022·С 1 1	0,2+0,018·С 1 3	0,6 + 0,044·С 2 5

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.438-95.

3. Дата выдачи свидетельства март 1995 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru