Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОПАЗИНА, АТРАЗИНА, СИМАЗИНА, ПРОМЕТРИНА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ростов-на-Дону
1995

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Гидрохимическим институтом

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.Я. Винников, 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 63

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН в 1995 г. N 410

7 ВЗАМЕН РД 52.24.63-88

Введение

Триазиновые гербициды широко применяются в агрохимической практике для борьбы с сорной растительностью в посевах различных культур, что обуславливает их поступление в водные объекты с ливневым стоком с сельхозугодий и через атмосферу.

Такие гербициды, как атразин (атрекс, гезаприм, зеазин, приматол А), симазин (бладекс, гезатоп, зеапур, приматол S), прометрин (гезагард, капарол, мерказин, пропатрин) включены в приоритетный перечень пестицидов, подлежащих контролю в поверхностных водах. Пропазин (гексамил, милогард) является приоритетным пестицидом для контроля в почвах и в ряде случаев возникает необходимость наблюдения за его содержанием и в поверхностных водах.

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

Таблица 1 - Предельно допустимые концентрации триазиновых гербицидов в поверхностных водах суши

Гербицид	ПДК, мкг/дм^3, для водоёмов	
	хозяйственно-питьевых	рыбохозяйственных
Пропазин	2	не установлена
Атразин	500	5
Симазин	отсутствие	2,4
Прометрин	2	50

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОПАЗИНА, АТРАЗИНА, СИМАЗИНА, ПРОМЕТРИНА 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 пропазина, атразина, симазина, прометрина в пробах поверхностных вод суши в диапазоне 0,50-30,0 мкг/дм^3 для пропазина и 1,00-40,0 мкг/дм^3 для атразина, симазина и прометрина. При анализе проб воды с массовой концентрацией определяемых гербицидов, превышающей верхний предел указанных выше соответствующих диапазонов, необходимо разбавление экстракта, подлежащего хроматографированию.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности

В соответствии с ГОСТ 27384 нормы погрешности при выполнении измерений пропазина, атразина, симазина и прометрина составляют 50 % в диапазоне их концентраций от 1 до 10 мкг/дм^3 и 25 % в диапазоне концентраций свыше 10 до 100 мкг/дм^3.

Установленные для настоящей методики значения погрешностей приведены в таблице 2.

При выполнении измерений массовой концентрации гербицидов свыше 30,0 мкг/дм^3 для пропазина и свыше 40,0 мкг/дм^3 для атразина, симазина и прометрина погрешности выполнения измерений для соответствующих гербицидов не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 2 зависимостям.

Таблица 2 - Значения характеристик погрешности и её составляющих (P=0,95)

Гербицид	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	
Пропазин	0,50-5,00 св. 5,00-30,0	0,01+0,046·C 0,073·C-0,18	0,01+0,037·C 0,058·C-0,14	0,03+0,092·C 0,15·C-0,36
Атразин	1,00-40,0	0,15+0,017 ·C	0,12+0,014·C	0,30+0,034·C
Симазин	1,00-40,0	0,10+0,036·C	0,08+0,029·C	0,20+0,072·C
Прометрин	1,00-40,0	0,01+0,050·C	0,040·C	0,01+0,10·C

3 Метод измерения

Определение основано на извлечении гербицидов из предварительно очищенной н-гексаном пробы воды экстрагированием хлороформом и количественном их определении методом газожидкостной хроматографии с азотселективным (термоионным или термоаэрозольным) детектором.

Идентификацию определяемых гербицидов осуществляют по временам удерживания. Количественный расчёт содержания определяемых гербицидов проводят по высотам их хроматографических пиков на хроматограммах стандартного раствора и экстракта пробы воды.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Хроматограф газовый типа Цвет-550 или другого типа, снабжённый термоионным или термоаэрозольным детектором - 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 Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа - 1

4.1.6 Шкаф сушильный любого типа - 1

4.1.7 Микрокомпрессор аквариумный любого типа - 1

4.1.8 Насос вакуумный ВН-494 или аналогичного типа - 1

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

4.1.10 Плитка электрическая с регулируемым нагревом - 1

4.1.11 Баня водяная любого типа - 1

4.1.12 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

4.1.13 Генератор водорода типа СГС-2, ТУ 6-091-1.550.004 - 1

или см. 4.2.12

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

4.1.15 Колбы мерные, ГОСТ 1770, вместимостью:

25 $см^3$ - 4

50 $см^3$ - 4

100 $см^3$ - 4

4.1.16 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности, ГОСТ 29227, вместимостью:

1 $см^3$ - 5

2 $см^3$ - 5

5 $см^3$ - 5

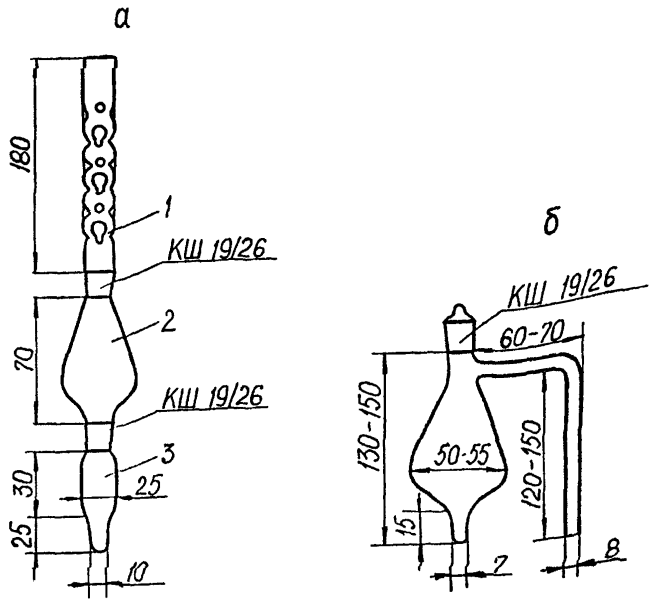
4.1.17 Цилиндры мерные, ГОСТ 1770, вместимостью:

10 $см^3$ - 2

25 $см^3$ - 2

500 $см^3$ - 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



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

Рисунок 1 - Устройства для концентрирования экстрактов

4.1.19 Колбы конические с притёртыми пробками, ГОСТ 25336, вместимостью 50 см ^{3} - 6

4.1.20 Пробирки стеклянные центрифужные вместимостью 10 см ^{3} (входят в комплект центрифуг) - 6

4.1.21 Воронки делительные, ГОСТ 25336, вместимостью 0,5-1,0 дм^3 -12

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

4.1.23 Воронки лабораторные, ГОСТ 25336, диаметром 40 мм - 6

4.1.24 Стеклянный бюкс или стаканчик для взвешивания с притёртой крышкой вместимостью 50 см ^{3}, ГОСТ 25336 - 1

4.1.25 Эксикатор, ГОСТ 25336 - 1

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

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Стандартные образцы или препараты пропазина, атразина, симазина, прометрина, с содержанием основного вещества не менее 95 %

4.2.2 Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы карбовакс 20М

4.2.3 Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы апиезон L

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

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

4.2.6 Хлороформ, ГОСТ 20015, очищенный, свежеперегнанный

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

4.2.8 Кислота соляная, х.ч., концентрированная, ГОСТ 3118

4.2.9 Гидроксид натрия , ч.д.а., ГОСТ 4328

4.2.10 Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181

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

4.2.12 Водород газообразный, ГОСТ 3022 - 1 баллон
или см. 4.1.13
4.2.13 Воздух газообразный, ГОСТ 9-010 - 1 баллон
4.2.14 Уголь активный БАУ, ГОСТ 6217
4.2.15 Стеклоткань или стекловата, ГОСТ 10146, промытая ацетоном и н-гексаном
4.2.16 Вата медицинская, ГОСТ 5556, промытая 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 триазиновых гербицидов хранению не подлежат. Первичную пробоподготовку (7.2, 7.3) производить не позднее, чем через 24 ч после отбора. Осушенные безводным сульфатом натрия экстракты (7.3) в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре 5-7 °С не более 4 сут.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Приготовление растворов и реактивов

6.1.1 Сульфат натрия, безводный, промытый хлороформом Перед использованием для осушки экстрактов сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при температуре 350-400 °С в течение 8 ч.

Прокаленный сульфат натрия помещают в колбу с притёртой пробкой, промывают 2-3 раза декантацией н-гексаном и сушат в сушильном шкафу при температуре 80-90 °С. Затем сульфат натрия

двукратно промывают декантацией хлороформом, заливают хлороформ (уровень хлороформа должен быть на 1,5-2 см выше уровня сульфата натрия), оставляют на 10-12 ч, периодически помешивая смесь. После этого хлороформ сливают, промывают сульфат натрия декантацией 2-3 раза новыми порциями хлороформа и сушат в сушильном шкафу сперва при температуре 80 °С до полного подсушивания, а затем при температуре 130-150 °С 4-5 ч. Очищенный сульфат натрия хранят в эксикаторе и используют для осушения хлороформных экстрактов.

6.1.2 Соляная кислота, водный раствор 1:1

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

6.1.3 Гидроксид натрия, водный раствор 1 моль/дм^3

Растворяют 8 г гидроксида натрия в 200 см^3 дистиллированной воды.

6.2 Приготовление стандартных растворов пропазина, атразина, симазина, прометрина

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 Основные стандартные растворы гербицидов

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

Для приготовления основного раствора гербицида концентрацией 100 мкг/см^3 отвешивают на аналитических весах 0,005 г или 0,010 г этого гербицида, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 50 или 100 см^3 (соответственно взятой навеске), растворяют в небольшом количестве ацетона и доводят объем до метки на колбе ацетоном спустя 2-3 ч после растворения гербицида. Полученному раствору приписывают концентрацию 100 мкг/см^3.

Процедура приготовления основных растворов одинакова для всех гербицидов.

Растворы хранят в холодильнике не более 6 мес.

6.2.2 Промежуточные стандартные растворы гербицидов

Промежуточный раствор каждого гербицида концентрацией 10 мкг/см ^{3} готовят из соответствующего основного раствора или стандартного образца (ГСО).

Для этого пипеткой вместимостью 5 см ^{3} отбирают в мерную колбу вместимостью 25 или 50 см ^{3} соответственно 2,5 или 5,0 см ^{3} основного раствора или стандартного образца (ГСО) и доводят объём раствора до метки на колбе ацетоном. Полученному раствору приписывают концентрацию 10 мкг/см ^{3}.

Процедура приготовления промежуточных растворов одинакова для всех гербицидов.

Растворы хранят в холодильнике не более 3 мес.

6.2.3 Рабочие стандартные растворы смеси гербицидов

Растворы смеси гербицидов, дозируемые в хроматограф, готовят из промежуточных, а также из основных стандартных растворов или из стандартных образцов (ГСО) в градуированных пробирках с притёртой пробкой вместимостью 10 см ^{3}, отмеряя объёмы растворов, указанные в таблице 3, пипетками вместимостью 1 и 2 см ^{3}. До объёма 10 см ^{3} смесь доводят ацетоном. Приписываемое каждому гербициду значение его концентрации в смеси указано в таблице 3.

Растворы хранят в холодильнике не более 1 мес.

6.3 Приготовление смеси неподвижных фаз

Для заполнения хроматографической колонки готовят смесь носителей с неподвижными фазами карбовакс 20М и апиезон L. Носители одного и того же типа и зернения с указанными фазами помещают в бюкс в соотношении 1:1,5 по объему и тщательно переме-

Таблица 3 - Рабочие стандартные растворы смеси триазиновых гербицидов

Номер раствора	Состав раствора	Используемый раствор гербицида	Объем раствора, вносимый в пробирку вместимостью 10 $см^3$, $см^3$	Концентрация гербицида в смеси, мкг/$дм^3$
1	Пропазин	промежуточный	0,25	0,25
	Атразин	промежуточный	0,5	0,50
	Симазин	промежуточный	0,5	0,50
	Прометрин	промежуточный	0,5	0,50
2	Пропазин	промежуточный	0,5	0,50
	Атразин	промежуточный	1,0	1,0
	Симазин	промежуточный	1,0	1,0
	Прометрин	промежуточный	1,0	1,0
3	Пропазин	промежуточный	1,0	1,0
	Атразин	промежуточный	2,0	2,0
	Симазин	промежуточный	2,0	2,0
	Прометрин	промежуточный	2,0	2,0
4	Пропазин	основной	0,25	2,5
	Атразин	основной	0,5	5,0
	Симазин	основной	0,5	5,0
	Прометрин	основной	0,5	5,0
5	Пропазин	основной	0,5	5,0
	Атразин	основной	1,0	10,0
	Симазин	основной	1,0	10,0
	Прометрин	основной	1,0	10,0
6	Пропазин	основной	1,5	15,0
	Атразин	основной	2,0	20,0
	Симазин	основной	2,0	20,0
	Прометрин	основной	2,0	20,0

перемешивают, вращая бюкс.

6.4 Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную хроматографическую колонку внутренним диаметром

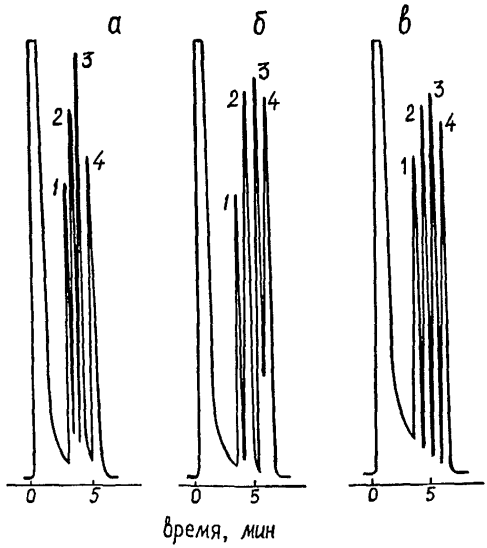
3 мм и длиной 2 м промывают последовательно ацетоном и н-гексаном, сушат при температуре 110-120 °С в сушильном шкафу и заполняют смесью носителей с неподвижными фазами апиезон L и карбовакс 20М (6.3).

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

Заполненную 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 240 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8-10 ч.

Необходимо учитывать, что соотношение носителей с неподвижными фазами Апиезон L и Карбовакс 20М в их смеси, равное 1,5:1, дано как примерное. Для разных партий хроматографических материалов оно может изменяться в пределах 1,4-1,6:1, что должно быть установлено экспериментально. При оптимальном соотношении неподвижных фаз пропазин, атразин, симазин и прометрин разделяются полностью, как показано на рисунке 2в.

При неоптимальном составе смеси насадок эффективность разделения триазиновых гербицидов снижается (рисунок 2а,б). В этом случае добавлением в смесь небольших количеств носителя с той или иной фазой добиваются эффективного разделения.



а - при повышенном содержании Апиезона L;
б - при повышенном содержании Карбовакса 20М;
в - при оптимальном соотношении неподвижных фаз Апиезон L-Карбовакс 20М
1 - пропазин; 2 - атразин; 3 - симазин; 4 - прометрин

Рисунок 2 - Хроматограммы стандартного раствора

6.5 Подготовка хроматографа

Подготовку любого хроматографа проводят в соответствии с руководством 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 (7.5). После выхода прибора на рабочий режимы вводят несколько раз по 4-5 мм^3 рабочих стандартных растворов гербицидов (6.2.3) и проверяют эффективность разделения последних.

6.6 Приготовление фильтра для очистки воздуха

Используемый для упаривания экстрактов воздух (7.4.) 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 измерение проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты реактивов и материалов, используемых в анализе. Для выполнения холостого определения берут 0,5 дм^3 дистиллированной воды и обрабатывают её согласно 7.2-7.5.

Если на хроматограммах холостого опыта имеются пики, по

временам удерживания совпадающие с пиками определяемых гербицидов, необходимо установить, какой из реактивов загрязнён и провести его очистку или заменить этим же реактивом, но из другой партии.

7.2 Предварительное экстрагирование проб воды н-гексаном

Нефильтрованную пробу природной воды объёмом 0,5 $дм^3$ помещают в делительную воронку и подкисляют раствором соляной кислоты (4.1.2) до pH 3 по универсальной индикаторной бумаге. Затем в делительную воронку вносят 20 $см^3$ н-гексана. Закрывают делительную 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 триазиновых гербицидов

Очищенную н-гексаном по 7.2 пробу воды подщелачивают раствором гидроксида натрия (6.1.3) до pH 8. Добавляют мерным цилиндром 6 $см^3$ хлороформа и интенсивно экстрагируют пробу в течение 3 мин. Дают смеси в делительной воронке расслоиться в течение 15-30 мин. Хлороформный экстракт переносят в центрифужную пробирку вместимостью 10 $см^3$. К пробе воды в делительной воронке добавляют ещё 5 $см^3$ хлороформа и повторяют экстрагирование. Второй экстракт переносят в ту же центрифужную пробирку.

Пробирку с объединённым хлороформным экстрактом центрифугируют в течение 5 мин при 3000 об/мин. Выделившийся при центрифугировании слой воды (вверху) удаляют из пробирки с помощью пипетки и отбрасывают. Необходимо следить за тем, чтобы при удалении водного слоя не захватить пипеткой хлороформный экстракт.

В воронку на подложку из промытой н-гексаном и хлороформом ваты помещают 5-6 г очищенного безводного сульфата натрия (6.1.1). Промывают слой сульфата натрия 3-4 $см^3$ хлороформа, отбрасывая проходящий через воронку хлороформ.

Через подготовленный таким образом слой сульфата натрия фильтруют отцентрифугированный экстракт. Центрифужную пробирку, в которой находился экстракт, обмывают изнутри дважды хлороформом объёмами по 1,5-2,0 $см^3$. Промывные порции хлороформа фильтруют через тот же слой сульфата натрия, который затем промывают 2 $см^3$ хлороформа.

Весь фильтрат собирают в аппарат Кудерна-Даниша (4.1.12). Если экстракт необходимо оставить на хранение, то фильтрат собирают в колбу с притертой пробкой (4.1.19).

7.4 Концентрирование экстракта

К аппарату Кудерна-Даниша, содержащему полученный по 7.3 хлороформный экстракт, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре 96 - 98 °С так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости - защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном).

Экстракт упаривают в этих условиях до объема, примерно, 0,5 $см^3$.

Удаление растворителя длится 20-30 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе. Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают 2-3 $см^3$ хлороформа и отсоединяют пробирку с концентратом. После отсоединения пробирки её содержимое упаривают досуха струей азота или воздуха.

Сухой остаток растворяют в ацетоне, приливая последний в пробирку аппарата Кудерна-Даниша по её стенкам, обмывая их. Объем ацетонового раствора сухого остатка доводят до 1 $см^3$ добавлением по каплям ацетона или подпариванием струей азота или воздуха. Аликвоту ацетонового раствора сухого остатка объемом 4-5 $мм^3$ вводят

в хроматограф для определения триазиновых гербицидов.

Вместо аппарата Кудерна-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом (4.1.12) на водяной бане с температурой около 60 °С под струей воздуха или азота или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 35 °С).

Если фильтрат хлороформного экстракта собирали в колбу с притёртой пробкой (7.3), то после перенесения содержимого колбы в аппарат Кудерна-Даниша колбу ополаскивают дважды хлороформом объёмами по 3-4 см ^{3}, промывные порции хлороформа также помещают в аппарат Кудерна-Даниша и осуществляют концентрирование.

7.5 Хроматографирование

Хроматографирование ацетонового раствора сухого остатка, полученного по 7.4, осуществляют на хроматографе, подготовленном в соответствии с 6.5.

В испаритель хроматографа вводят 4-5 мм^3 стандартного раствора смеси, содержащей пропазин, атразин, симазин, прометрин (6.2.3), и записывают хроматограмму. Устанавливают времена удерживания гербицидов по результатам 2-3 хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом определения после выхода хроматографа на рабочий режим.

Характерная хроматограмма стандартного раствора смеси триазиновых гербицидов представлена на рисунке 2в.

Затем в испаритель хроматографа вводят аликвоту (4-5 мм^3) ацетонового раствора пробы (5.4). Пропазин, атразин, симазин, прометрин идентифицируют, сравнивая их времена удерживания на хроматограмме стандартного раствора смеси гербицидов с временами удерживания соответствующих пиков на хроматограммах проб.

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

- температура испарителя - 230-240 °С;
- температура колонки - 220-240 °С;
- расход азота через колонку - 35-50 см ^{3}/мин;

- температура детектора и солевого источника, расход азота на поддув детектора и
соотношение расходов водорода и воздуха - в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого хроматографа;
- скорость диаграммной ленты - 240 мм^3/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 находилась в пределах аттестованных диапазонов концентраций (таблица 2). Если содержание гербицидов в пробе превышает верхний предел измеряемого по методике диапазона концентраций, то ацетоновый раствор сухого остатка (7.4) разбавляют ацетоном в соответствующее число раз.

7.6 Определение коэффициентов пересчёта

В процессе проведения операций анализа проб воды (7.2-7.4) происходит некоторая потеря определяемых гербицидов. Поэтому, во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают содержание того или иного гербицида, введен коэффициент пересчёта K, 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 пипеткой добавляют 1 см^3 стандартного раствора смеси гербицидов (4.2.3) и содержимое воронки перемешивают встряхиванием. Затем обе пробы анализируют по 7.2-7.5, применяя то оборудование для концентрирования экстрактов, которое используется данной лабораторией.

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.

Ориентировочные величины K, полученные при метрологической аттестации методики, составляют для: пропазина - 1,23, атразина - 1,09, симазина - 1,18, прометрина - 1,07.

7.7 Устранение мешающих влияний

Определению триазиновых гербицидов (преимущественно симазина) могут существенно мешать компоненты природных вод, которые в условиях хроматографирования дают размытый пик, выходящий на хроматограмме между пиками атразина и симазина. Такой же ложный хроматографический пик вызывают соединения, попадающие в хлороформный экстракт из безводного сульфата натрия при осушке экстракта.

Предварительная обработка проб воды н-гексаном по 7.2 уменьшает до приемлемого при определении триазиновых гербицидов уровня мешающее влияние матрицы воды.

Обработка безводного сульфата натрия по 6.1.1 практически устраняет возможность загрязнения экстрактов при осушке.

8 Вычисление результатов измерений

8.1 Вычисление результатов измерений массовой концентрации триазиновых гербицидов

Расчёт содержания любого триазинового гербицида осуществляют по формуле

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

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

C_{cm} - концентрация гербицида в стандартном растворе, мкг/см ^{3};

h_x - высота пика определяемого гербицида на хроматограмме пробы, мм;

$h_{ст}$ - высота пика определяемого гербицида на хроматограмме стандартного раствора, мм;

V_1 - объём концентрата экстракта (7.4, 7.5), см ^{3};

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

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

Если та или иная часть аттестованного диапазона концентраций какого-либо гербицида (таблица 2) попадёт в диапазон нелинейного детектирования, то для этой части диапазона 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 (K) того или иного гербицида вычисляют по формуле (3):

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

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 определений), мкг/дм^3;

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

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

$$C_{пр} \text{ или } C_x = \frac{C_{ст} \cdot h_x \cdot V_1}{h_{ст} \cdot V_2} \quad , \qquad (4)$$

где значения символов те же, что и в формуле (1), приведенной в 8.1.

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:

$$| C_{пр} - C - C_д | \le K_п \qquad (5)$$

Норматив контроля ($K_п$) рассчитывают по формуле

$$K_п = \Delta_c + 2{,}77 \ \sigma\left(\dot{\Delta}\right) \quad (P=0{,}95), \qquad (6)$$

где Δ_c и $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$ - характеристики систематической и случайной составляющих погрешности измерения концентрации конкретного гербицида в пробе без добавки С (таблица 2).

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

При превышении норматива повторяют измерения 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 триазиновых гербицидов 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 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 триазиновыми гербицидами.

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

11 Требования к квалификации операторов

Анализ проб на содержание триазиновых гербицидов должен выполняться квалифицированным химиком-аналитиком, прошедшим соответствующую подготовку, знающим основы газовой хроматогра -

фии, владеющим техникой экстрагирования, очистки растворителей, хроматографирования и работы с токсичными веществами.

12 Затраты времени на проведение анализа

Для проведения анализа серии из 6 проб воды требуется:

- на подготовку посуды - 1,5 чел.-ч;
- на приготовление реактивов, материалов и растворов - 1,5 чел.-ч;
- на проведение определения и вычисления - 15 чел.-ч.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 63
об аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации пропазина, атразина, симазина, прометрина в поверхностных водах суши газохроматографическим методом.

ОСНОВАНА на извлечении гербицидов из предварительно очищенной н-гексаном пробы воды экстрагированием хлороформом и количественном их определении методом газожидкостной хроматографии с азотселективным (термоионным или термоаэрозольным) детектором.

Идентификацию определяемых гербицидов осуществляют по временам удерживания. Количественный расчёт содержания определяемых гербицидов проводят по высотам их хроматографических пиков на хроматограммах стандартного раствора и экстракта пробы воды.

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.410-95.

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

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1988 г. и метрологической зкспертизы 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 (P=0,95)

Гербицид	Диапазон измеряемых концентраций, С, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
		случайной, $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
Пропазин	0,50-5,00 св. 5,00-30,0	0,01+0,046·C 0,073·C-0,18	0,01+0,037·C 0,058·C-0,14	0,03+0,092·C 0,15·C-0,36
Атразинн	1,00-40,0	0,15+0,017 ·C	0,12+0,014·C	0,30+0,034·C
Симазин	1,00-40,0	0,10+0,036·C	0,08+0,029·C	0,20+0,072·C
Прометрин	1,00-40,0	0,01+0,050·C	0,040·C	0,01+0,10·C

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.410-95.

3. Дата выдачи свидетельства март 1995 г.

Главный метролог ГУ ГХИ  А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru