РД 52.24.411-95

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 ПАРАТИОН-МЕТИЛА, КАРБОФОСА, ДИМЕТОАТА, ФОЗАЛОНА 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 65

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН в 1995 г. N 411

7 ВВЕДЕН ВЗАМЕН РД 52.24.65-88

Введение

Фосфорорганические пестициды широко применяются в агрохимической практике для борьбы с насекомыми-вредителями в посевах различных культур. Такие пестициды, как паратион-метил (метафос), карбофос (малатион), диметоат (рогор), фозалон, включены в приоритетный перечень пестицидов, подлежащих контролю в поверхностных водах.

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

Таблица 1 - Предельно допустимые концентрации фосфорорганических пестицидов в поверхностных водах суши

Пестицид	ПДК, мкг/дм^3, для водоёмов	
	хозяйственно-питьевых	рыбохозяйственных,
Паратион-метил	2	отсутствие
Карбофос	50	отсутствие
Диметоат	30	1,4
Фозалон	1	0,3

На определение паратион-метила и карбофоса оказывает мешающее влияние тиобенкарб (сатурн) при концентрациях последнего в пробе в 30 и более раз превышающих концентрацию паратион-метила или карбофоса.

При концентрациях диметоата в пробе менее 2 мкг/дм^3 на его определение оказывает мешающее влияние комплекс веществ, содержащихся в природной воде и обусловливающих хроматографический пик, выходящий рядом с пиком диметоата.

Настоящий РД может применяться совместно с РД 52.24.459-95 "Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации эптама, молината, триаллата, тиобенкарба в поверхностных водах суши газохроматографическим методом" и с вариантом 1 РД 52.24.485-95 "Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлорпирифоса в поверхностных водах суши газохроматографическим методом" для определения в одной пробе воды паратион-метила, карбофоса, диметоата, фозалона, а также хлорпирифоса и гербицидов-тиокарбаматов.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРАТИОН-МЕТИЛА, КАРБОФОСА, ДИМЕТОАТА, ФОЗАЛОНА 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 паратион-метила, карбофоса, диметоата, фозалона в пробах поверхностных вод суши в диапазоне 0,20-15,0 мкг/дм^3 для паратион-метила, 0,4 - 30,0 мкг/дм^3 для карбофоса, 0,50 -30,0 мкг/дм^3 для фозалона и 2,0 - 60,0 мкг/дм для диметоата. При анализе проб воды с массовой концентрацией определяемых пестицидов, 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 паратион-метила и диметоата составляют 50 % в диапазоне концентраций 2-10 мкг/дм^3 и 25 % в диапазоне концентраций свыше 10 мкг/дм^3; при определении карбофоса - 50 % в диапазоне концентраций 2 - 20 мкг/дм^3, 25 % в диапазоне концентраций свыше 20 до 100 мкг/дм^3 и 15 % в диапазоне концентраций свыше 100 мкг/дм^3; при измерении фозалона - минус 65, плюс 100 % в диапазоне концентраций 5-10 мкг/дм^3, 50 % в диапазоне концентраций свыше 10 до 100 мкг/дм^3 и 15 % в диапазоне концентраций свыше 100 мкг/дм^3.

При выполнении измерений массовой концентрации паратион-метила, карбофоса, диметоата менее 2 мкг/дм^3 и фозалона менее 5 мкг/дм^3 нормы погрешности не установлены.

Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешности и ее составляющих приведены в таблице 2.

При выполнении измерений массовой концентрации пестицидов свыше 15,0 мкг/дм^3 для паратион-метила, свыше 30,0 мкг/дм^3 для карбофоса и фозалона, свыше 60,0 мкг/дм^3 для диметоата погрешности измерений для соответствующих пестицидов не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 2 зависимостям.

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

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	
Паратион-метил	0,20 - 15,00	0,03+0,09·С	0,02+0,07·С	0,07+0,18·С
Карбофос	0,40 - 30,00	0,03+0,10·С	0,02+0,08·С	0,06+0,20·С
Фозалон	0,50 - 30,00	0,08+0,09·С	0,06+0,07·С	0,16+0,18·С
Диметоат	2,0 - 60,0	0,2+0,11·С	0,1+0,09·С	0,3+0,22·С

3 Метод измерения

Определение основано на извлечении пестицидов из воды экстрагированием органическими растворителями (н-гексаном и хлороформом) и количественном их определении методом газожидкостной хроматографии с азотселективным (термоионным или термоаэрозольным) детектором.

Идентификацию определяемых пестицидов осуществляют по временам удерживания. Количественный расчёт содержания определяемых пестицидов 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 - 2

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 закрытой спиралью с регулируемым нагревом - 1

4.1.11 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

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

или см. 4.2.13

4.1.13 Баня водяная любого типа - 1

4.1.14 Колонки хроматографические стеклянные длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм - 2

4.1.15 Колбы мерные, ГОСТ 1770, вместимостью: 25 см ^{3} - 5

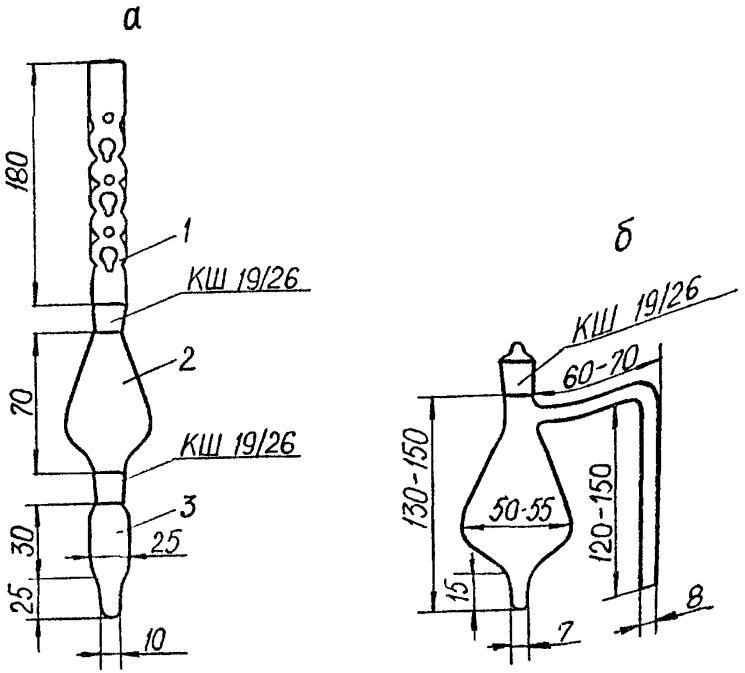
50 см ^{3} - 5

100 см ^{3} - 5

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



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

Рисунок 1 - Устройства для концентрирования экстрактов

4.1.17 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} - 6

4.1.19 Колбы конические с притёртыми пробками, ГОСТ 25336, вместимостью 50 см ^{3} -12

4.1.20 Пробирки стеклянные центрифужные вместимостью 30 см ^{3} (входят в комплект центрифуги) -12

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

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

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

4.1.24 Эксикатор, ГОСТ 25336 - 1

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

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Стандартные образцы или препараты паратион-метила (метафоса), карбофоса, диметоата (рогора), фозалона с содержанием основного вещества не ниже 95 %

4.2.2 Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция О,125-О,16 мм или О,16-О,2О мм) с 3 % нанесенной неподвижной фазы OV-17

4.2.3 Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция О,125-О,16мм или О,16-О,2Омм) с 3-5 % нанесенной неподвижной фазы SE-30

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. 4.1.12

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 фосфорорганических пестицидов хранению не подлежат. Первичную пробоподготовку (экстрагирование н-гексаном и хлороформом) следует производить не позднее, чем через 2 ч после отбора.

Осушенные безводным сульфатом натрия экстракты (7.3, 7.5) в стеклянной посуде с притёртыми пробками могут храниться при температуре 5-7 °С не более 3 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 Сульфат натрия, безводный, промытый хлороформом

Часть подготовленного по 6.1.1 сульфата натрия двукратно декантацией промывают хлороформом, затем, залив хлороформом (уровень хлороформа должен быть на 1,5-2,0 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.

6.1.3 Соляная кислота, водный раствор 1:1

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

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

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

6.2 Приготовление стандартных растворов паратион-метила, карбофоса, диметоата, фозалона

Стандартные растворы пестицидов готовят из стандартных образцов или препаратов пестицидов.

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

6.2.1 Основные стандартные растворы пестицидов

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

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

Полученному раствору приписывают концентрацию 100 мкг/см ^{3}.

Процедура приготовления основных растворов одинакова для всех пестицидов.

Растворы хранят в холодильнике не более 3 мес.

6.2.2 Промежуточные стандартные растворы пестицидов

Промежуточный стандартный раствор каждого пестицида 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 стандартных растворов одинакова для всех пестицидов.

Растворы хранят в холодильнике не более 1 мес.

6.2.3 Рабочие стандартные растворы пестицидов

Рабочие стандартные растворы смеси паратион-метила и карбофоса, а также рабочие стандартные растворы фозалона и диметоата, дозируемые в хроматограф, готовят из промежуточных, а также из основных растворов или стандартных образцов (ГСО) в градуированных пробирках с притёртой пробкой вместимостью 10 см ^{3}, отмеряя объёмы растворов, указанные в таблицах 3-5, пипетками вместимостью 1 и 2 см ^{3}. До объёма 10 см ^{3} растворы пестицидов доводят ацетоном. Приписываемые каждому пестициду значения концентраций в рабочих стандартных растворах указаны в таблицах 3-5.

Рабочие стандартные растворы хранят в холодильнике не более 10 сут.

6.3 Подготовка хроматографических колонок

Стеклянные хроматографические колонки внутренним диаметром

Таблица 3 - Рабочие стандартные растворы смеси паратион-метила и карбофоса

Номер раствора	Состав раствора	Используемый раствор пестицида	Объем раствора, вносимый в пробирку вместимостью 10 см ^{3}, см ^{3}	Концентрация пестицида в смеси, мкг/дм^3
1	Паратион- метил	промежуточный	0,1	0,1
	Карбофос	промежуточный	0,2	0,2
2	Паратион- метил	промежуточный	0,2	0,2
	Карбофос	промежуточный	0,4	0,4
3	Паратион- метил	промежуточный	0,5	0,5
	Карбофос	промежуточный	1,0	1,0
4	Паратион- метил	промежуточный	1,0	1,0
	Карбофос	промежуточный	2,0	2,0
5	Паратион- метил	основной	0,25	2,5
	Карбофос	основной	0,5	5,0
6	Паратион- метил	основной	0,75	7,5
	Карбофос	основной	1,5	15,0

Таблица 4 - Рабочие стандартные растворы фозалона

Номер раствора	Используемый раствор фозалона	Объем раствора, вносимый в пробирку вместимостью 10 см ^{3}, см ^{3}	Концентрация фозалона в стандартном растворе, мкг/дм^3
1	промежуточный	0,25	0,25
2	промежуточный	0,5	0,5
3	промежуточный	1,0	1,0
4	промежуточный	2,0	2,0
5	основной	0,5	5,0
6	основной	1,5	15,0

Таблица 5 - Рабочие стандартные растворы диметоата

Номер раствора	Используемый раствор диметоата	Объем раствора, вносимый в пробирку вместимостью 10 см ^{3}, см ^{3}	Концентрация диметоата в стандартном растворе, мкг/дм^3
1	промежуточный	0,5	0,5
2	промежуточный	1,0	1,0
3	основной	0,25	2,5
4	основной	0,5	5,0
5	основной	1,0	10,0
6	основной	3,0	30,0

3 мм и длиной 2 м промывают последовательно ацетоном и н-гексаном, сушат при температуре 110-120 5 °С в сушильном шкафу и заполняют одну колонку носителем с неподвижной фазой OV-17 (4.2.2), другую колонку - носителем с фазой SE-30 (4.2.3).

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 250 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8-10 ч.

6.4 Подготовка хроматографов

Подготовку хроматографов проводят в соответствии с инструкцией по их эксплуатации. После кондиционирования колонок их подсоединяют также и к детекторам, устанавливают расход газа-носителя (азота) через колонки 35-45 $см^3$/мин и проверяют герметичность соединений.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографов (7.6). После выхода приборов на рабочие режимы вводят несколько раз по 4-5 $мм^3$ рабочих стандартных растворов пестицидов (6.2.3) и проверяют эффективность хроматографирования последних.

6.5 Приготовление фильтра для очистки воздуха

Используемый для упаривания экстрактов воздух (7.4, 7.5) необходимо очищать, пропуская через фильтр с активным углем. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов (4.1.25). 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 применяемых реактивов и материалов. Для выполнения холостого измерения берут 0,5 $дм^3$ дистиллированной воды и обрабатывают её согласно 7.2-7.6.

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

7.2 Извлечение паратион-метила, карбофоса и фозалона

Нефильтрованную пробу природной воды объёмом 0,5 $дм^3$ помещают в делительную воронку и подкисляют раствором соляной кислоты (6.1.3.) до pH 3-4 по универсальной индикаторной бумаге. Затем в делительную воронку вносят 10 $см^3$ н-гексана, закрывают ее пробкой и встряхивают в течение 5 мин.

После экстрагирования содержимому делительной воронки дают расслоиться в течение 15-30 мин. Затем водную фазу переносят в химический стакан, а гексановый экстракт - в колбу с притёртой пробкой (4.1.19). Пробу воды возвращают в делительную воронку и ещё раз экстрагируют н-гексаном объёмом 10 $см^3$. Пробу воды после расслоения отбрасывают, а гексановый экстракт объединяют с первым экстрактом.

К объединённому гексановому экстракту при непрерывном помешивании добавляют безводный сульфат натрия в количестве 2-5 г (в зависимости от степени эмульгированности экстракта) и затем фильтруют экстракт через слой безводного сульфата натрия (примерно, 2-3 г), помещенного в воронку на подложку из обезжиренной ваты и предварительно смоченного н-гексаном до появления первой капли.

Делительную воронку ополаскивают внутри н-гексаном объёмом 8-10 $см^3$, переносят эту порцию н-гексана из делительной воронки в колбу, в которой был объединённый экстракт, обмывают ею стенки колбы и находящийся в колбе сульфат натрия и также фильтруют через слой сульфата натрия в воронке. Колбу и находящийся в ней сульфат натрия ещё раз ополаскивают 8-10 $см^3$ н-гексана, который затем фильтруют через ту же воронку с сульфатом натрия.

Весь фильтрат (экстракты и промывные порции н-гексана) собирают в аппарат Кудерна-Даниша (4.1.11). Если экстракт необходимо оставить на хранение, то фильтрат собирают в колбу с притёртой пробкой.

7.3 Извлечение диметоата

Проэкстрагированную н-гексаном пробу воды из химического стакана (7.2) вновь возвращают в делительную воронку, предварительно ополоснутую внутри примерно 10 $см^3$ ацетона и подщелачивают раствором гидроксида натрия (6.1.4) до pH 7 по

универсальной индикаторной бумаге. Добавляют 10 см ^{3} хлороформа и экстрагируют пробу в течение 10 мин. Дают смеси в делительной воронке расслоиться в течение 15-30 мин. Хлороформный экстракт переносят в центрифужную пробирку. Пробу воды экстрагируют ещё дважды по 5 мин хлороформом объёмами по 10 см ^{3} и собирают экстракты 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 10-12 г очищенного безводного сульфата натрия (6.1.2). Промывают сульфат натрия 6-8 см ^{3} хлороформа, отбрасывая проходящий через воронку хлороформ.

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

Весь фильтрат собирают в аппарат Кудерна-Даниша (4.1.11). Если экстракт необходимо оставить на хранение, то фильтрат собирают в колбу с притёртой пробкой.

7.4 Концентрирование гексанового экстракта

К аппарату Кудерна-Даниша, содержащему полученный по 7.2 гексановый экстракт, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре 90-95 °С так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости - защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном). Экстракт упаривают в этих условиях до 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 2-3 см ^{3} н-гексана и отсоединяют нижнюю пробирку с концентратом. Содержимое пробирки упаривают до объёма 1 см ^{3} струёй азота или воздуха (воздух очищают с помощью фильтра, описанного в 6.5). Аликвоты концентрата объёмом по 4-5 мм^3 вводят в хроматограф для определения паратион-метила и карбофоса, а также фозалона.

Если фильтрат гексанового экстракта собирали в колбу с притёртой пробкой (7.2), то после перенесения содержимого колбы в аппарат Кудерна-Даниша колбу ополаскивают дважды н-гексаном объёмами по 2-3 см ^{3}, промывные порции н-гексана 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 (4.1.11) под струёй азота или воздуха при температуре водяной бани 45-50 °С или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 35 °С).

7.5 Концентрирование хлороформного 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 диметоата.

Вместо аппарата Кудерна-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом (4.1.11) 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.

7.6 Хроматографирование

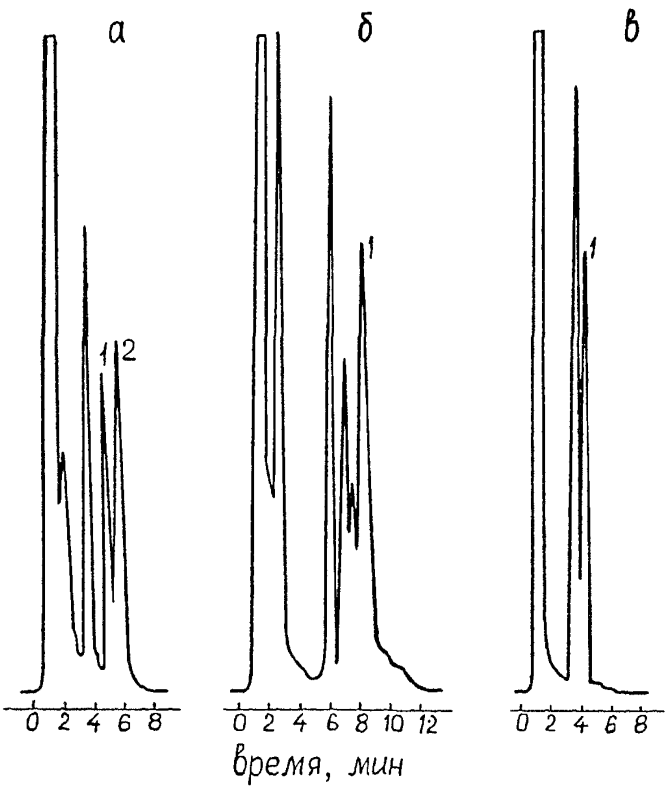
Хроматографирование концентратов экстрактов, полученных по 7.4 и 7.5, осуществляют на хроматографах, подготовленных в соответствии с 6.4. Определение паратион-метила и карбофоса (7.4), а также диметоата (7.5), осуществляют на хроматографе, снабжённом колонкой с неподвижной фазой OV-17, определение фозалона (7.4) - на хроматографе, снабженном колонкой с фазой SE-30.

После выхода прибора на рабочий режим в испаритель вводят 4-5 мм^3 соответствующего стандартного раствора (6.2.3) и записывают хроматограмму. Устанавливают времена удерживания компонентов стандартных растворов по результатам 2-3 хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом определения после выхода хроматографа на рабочий режим.

Примеры хроматограмм стандартного раствора смеси паратион-метила и карбофоса, а также стандартных растворов диметоата и фозалона представлены на рисунке 2.

Затем в испаритель хроматографа вводят 4-5 мм^3 соответствующего концентрата (7.4 и 7.5). Паратион-метил, карбофос, фозалон и диметоат идентифицируют, сравнивая их времена удерживания на хроматограмме соответствующего стандартного раствора с временами удерживания пиков на хроматограммах проб.

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



а - экстракт, содержащий паратион-метил (1) и карбофос (2);
б - экстракт, содержащий фозалон (1);
в - экстракт, содержащий диметоат (1)

Рисунок 2 - Хроматограммы экстрактов из природной воды

Хроматографирование на колонке с фазой OV-17:

- температура испарителя - 230-250 °С;
- температура колонки - 210-230 °С.

Хроматографирование на колонке с фазой SE-30:

- температура испарителя - 250 °С;
- температура колонки - 240-250 °С.

Прочие условия хроматографирования одинаковы для обоих хроматографов:

- 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/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 пестицидов находились в пределах аттестованных диапазонов концентраций (таблица 2). Если содержание пестицидов в пробе превышает верхний предел измеряемого по методике диапазона концентраций, то концентраты экстрактов (7.4 и 7.5) разбавляют соответствующим растворителем (н-гексаном или ацетоном) в соответствующее число раз.

7.7 Определение коэффициентов пересчёта

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

Для нахождения коэффициентов пересчёта в 2 делительные воронки вносят по 0,5 $дм^3$ природной воды данного типа. В одну из проб добавляют по 1 $см^3$ каждого из стандартных растворов одного и того же номера (6.2.3, таблицы 3-5) и содержимое воронки перемешивают встряхиванием. Затем обе пробы анализируют по 7.2-7.6, 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 пестицидов по формуле, приведённой в 8.2. С пробами воды другого типа определение коэффициентов пересчёта повторяют.

Ориентировочные величины коэффициента K, полученные при метрологической аттестации методики, составляют для: паратион-метила - 1,14, карбофоса - 1,08, фозалона - 1,09, диметоата - 1,34.

7.8 Устранение мешающих влияний

Раздельное извлечение определяемых фосфорорганических пестицидов из пробы воды (н-гексаном из кислой среды и хлороформом из нейтральной) устраняет взаимное мешающее влияние ряда других приоритетных пестицидов, например, прометрина на определение паратион-метила и карбофоса. Однако на определение этих пестицидов может оказывать мешающее влияние присутствие в пробе анализируемой воды тиобенкарба (сатурна) при соотношении: 1-2 (паратион-метил, карбофос) к 30 и более (тиобенкарб).

Определению диметоата могут мешать компоненты природных вод, которые обусловливают пик, выходящий на хроматограмме рядом с пиком диметоата перед ним (рисунок 2в). При концентрациях диметоата в пробе менее 2 $мкг/дм^3$ разделение пиков диметоата и компонентов природных вод на хроматограмме становится недостаточным.

Такой же ложный хроматографический пик вызывают соединения, поступающие в хлороформный экстракт из безводного сульфата натрия, даже прокалённого, при осушке экстрактов. Предварительная обработка безводного сульфата натрия по 6.1.2 практически устраняет возможность дополнительного загрязнения хлороформных экстрактов при их осушке. Из-за мешающего влияния упомянутых компонентов

природных вод минимально-определяемая концентрация диметоата составляет 2 мкг/дм^3.

В области выхода хроматографического пика фозалона выходит также ряд пиков компонентов природных вод (рисунок 2б). Однако в условиях хроматографирования (7.6) происходит достаточно эффективное азделение пика фозалона и пиков компонентов природных вод.

8 Вычисление результатов измерений

8.1 Вычисление результатов измерений массовой концентрации фосфорорганических пестицидов

Массовую концентрацию каждого пестицида в анализируемой пробе воды рассчитывают 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 пестицида в анализируемой пробе, мкг/дм^3;

C_{cn} - концентрация пестицида в стандартном растворе, мкг/см^3;

h_X - высота пика определяемого пестицида на хроматограмме пробы, мм;

h_{cn} - высота пика определяемого пестицида 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 пестицида в процессе анализа.

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

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

$C_x \pm \Delta$, мкг/ дм^3 (P = 0,95), (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 пестицида вычисляют по формуле

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

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

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

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

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

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

где значения символов те же, что и в формуле, приведенуой 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 каждого 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 пестицида в пробе. При отсутствии пестицида 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 пестицида 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 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 фосфорорганических пестицидов 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 1, 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 фосфорорганическими пестицидами.

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 фосфорорганических пестицидов должен выполняться квалифицированным химиком-аналитиком, прошедшим соответствующую подготовку, знающим основы газовой хроматографии, 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 РОССИИ ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 65
об аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации паратион--метила, карбофоса, диметоата, фозалона в поверхностных водах суши газохроматографическим методом.

ОСНОВАНА на извлечении пестицидов из воды экстракцией органическими растворителями (н-гексаном и хлороформом) и количественном их определении методом газожидкостной хроматографии с азотселективным (термоионным или термоаэрозольным) детектором.

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

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.411-95.

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 ее составляющих (P=0,95)

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	
Паратион-метил	0,20 - 15,00	0,03+0,09·C	0,02+0,07·C	0,07+0,18·C
Карбофос	0,40 - 30,00	0,03+0,10·C	0,02+0,08·C	0,06+0,20·C
Фозалон	0,50 - 30,00	0,08+0,09·C	0,06+0,07·C	0,16+0,18·C
Диметоат	2,0 - 60,0	0,2+0,11·C	0,1+0,09·C	0,3+0,22·C

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.411-95.

Дата выдачи : март 1995 г.

Главный метролог ГУ ГХИ  А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru