ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 52730— 2007

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Методы определения содержания 2,4-Д

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2007

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Муниципальным унитарным предприятием «Уфаводоканал», Закрытым акционерным обществом «Центр Исследования и Контроля Воды», Научно-производственной фирмой «Люмэкс»

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26 июня 2007 г. № 150-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© СТАНДАРТИНФОРМ, 2007
© СТАНДАРТИНФОРМ, 2008
Переиздание (по состоянию на апрель 2008 г.)

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Отбор проб 3
5 Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии 3
6 Метод капиллярного электрофореза 12
Приложение А (рекомендуемое) Проведение щелочного гидролиза сложных эфиров 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты 18
Приложение Б (обязательное) Способы экстракции 2,4-Д из анализируемой пробы воды 18
Приложение В (обязательное) Определение коэффициента извлечения 2,4-Д из проб воды 22
Библиография 22

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Методы определения содержания 2,4-Д

Drinking water.
Methods for determination of 2,4-D

Дата введения — 2008—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду и устанавливает следующие методы определения массовой концентрации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (далее — 2,4-Д):

высокоэффективная жидкостная хроматография в диапазоне измерений от 0,01 до 0,5 мг/дм^3 без предварительного концентрирования из пробы воды (метод 1), в диапазоне измерений от 0,0002 до 0,01 мг/дм^3 с предварительным экстракционным концентрированием из пробы воды (метод 2);

капиллярный электрофорез в диапазоне измерений от 0,003 до 0,1 мг/дм^3 с предварительным концентрированием из пробы воды (метод 3).

Настоящий стандарт допускается использовать для определения содержания 2,4-Д в поверхностных и подземных водах, в том числе в воде источников питьевого водоснабжения.

Метод 2 может быть применен для анализа питьевой воды, расфасованной в емкости.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

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

ГОСТ Р 51593—2000 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ Р 52361—2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

Издание официальное

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

ГОСТ 61—75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2603—79 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4166—76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4198—75 Реактивы. Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия

ГОСТ 4199—76 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 14919—83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 20298—74 Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия

ГОСТ 20301—74 Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия

ГОСТ 23932—90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 30813—2002 Вода и водоподготовка. Термины и определения

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 30813, ГОСТ Р 52361.

4 Отбор проб

Пробы воды отбирают по ГОСТ Р 51592, ГОСТ Р 51593 и ГОСТ 17.1.5.05 в бутыли из стекла вместимостью 2 $дм^3$ и закрывают притертыми стеклянными или завинчивающимися пробками с фторопластовой прокладкой.

При наличии в воде остаточного хлора в отобранную пробу добавляют тиосульфат натрия (100 мг на 1 $дм^3$ пробы) и хорошо перемешивают.

Пробу воды до начала анализа хранят при температуре от 2 °С до 8 °С не более трех суток.

5 Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии

Метод основан на разделении компонентов пробы воды или экстракта из пробы воды на хроматографической колонке в обращенно-фазовом варианте высокоэффективной жидкостной хроматографии и детектировании на спектрофотометрическом детекторе при длине волны поглощения $\lambda = 230$ нм с последующей идентификацией 2,4-Д по времени удерживания пиков на хроматограммах пробы и градуировочного раствора и вычислении массовой концентрации 2,4-Д с использованием градуировочной характеристики.

На определение 2,4-Д в воде мешающее влияние могут оказывать загрязнения реактивов, стеклянной посуды, оборудования, а также матричные примеси пробы, которые элюируются из хроматографической колонки при выбранных условиях одновременно с 2,4-Д. Загрязнение реактивов, стеклянной посуды выявляется при проведении анализа холостых проб. Влияние загрязнений можно устранить применением особо чистых растворителей и реактивов, прокаливанием солей и стеклянной посуды.

Определению 2,4-Д в природных водах могут мешать высокое содержание гуминовых веществ и других компонентов природных вод. Для устранения влияния примесей рекомендуется изменить условия хроматографического разделения (например, использовать градиентное элюирование). Условия разделения в таких случаях подбираются индивидуально для каждой анализируемой пробы воды на этапе внедрения методики в лаборатории.

Метод 2 для идентификации и установления влияния матричных примесей позволяет использовать сравнительное детектирование 2,4-Д при длинах волн поглощения λ, равных 230 и 285 нм. При этом отношение площадей (высот) пиков 2,4-Д на полученных хроматограммах — $S_{\lambda = 230}/S_{\lambda = 285}$ ($H_{\lambda = 230}/H_{\lambda = 285}$) — должно быть постоянным, при принятых условиях разделения должно находиться в пределах $4{,}9 \pm 0{,}2$. Отклонение от указанного значения свидетельствует о присутствии примесей, которые накладываются на пик 2,4-Д.

5.1 Определение 2,4-Д без предварительного концентрирования из пробы воды (метод 1)

5.1.1 Средства измерения, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Хроматограф жидкостный, оборудованный следующими устройствами:

- изократическим или градиентным насосом постоянного расхода;
- устройством для дегазации элюента (например, типа On Line Degasser);
- хроматографической колонкой (например, типа Silasorb Shp, C_{18} диаметром частиц 9 мкм или Hypersil ODS диаметром частиц 5 мкм) размером 250 × 2,1 мм;

- спектрофотометрическим детектором, обеспечивающим регистрацию сигналов в диапазоне длин волн поглощения от 190 до 600 нм;
- инжектором с петлей 0,02 $см^3$ (например, типа «Reodyne»);
- интегратором или компьютером с необходимым программным обеспечением.

Государственный стандартный образец (далее — ГСО) состава 2,4-Д с аттестованным значением массовой доли не менее 99,3 % и погрешностью аттестованного значения не более ± 0,7 % при доверительной вероятности 0,95.

Весы лабораторные высокого или специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 или 210 г и ценой деления 0,1 мг по ГОСТ 24104.

pH-метр любого типа, обеспечивающий точность измерения 0,05 ед. pH.

Колбы мерные по ГОСТ 1770.

Цилиндры мерные вместимостью 100, 500, 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные по ГОСТ 29227.

Шприцы для жидкостной хроматографии (например, типа «Hamilton») вместимостью 0,1 $см^3$ и 0,5 $см^3$.

Шкаф сушильный любого типа.

Стаканы лабораторные по ГОСТ 25336.

Бутыли из стекла для отбора и хранения проб вместимостью 2 $дм^3$ по ГОСТ 23932.

Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 25336.

Ацетонитрил для жидкостной хроматографии, ос.ч.

Тиосульфат натрия, ч.д.а.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198, х.ч.

Гидроокись натрия по ГОСТ 4328, ч.д.а.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч.

Кислота уксусная, ледяная по ГОСТ 61, х.ч.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Бумага индикаторная универсальная.

Гелий сжатый очищенный.

Бутыли из стекла со шлифом вместимостью 1 $дм^3$.

Емкости из темного стекла с притертыми пробками или завинчивающимися крышками с фторопластовыми прокладками вместимостью 100 $см^3$ и 500 $см^3$.

Емкости полиэтиленовые с завинчивающимися крышками вместимостью 250 $см^3$.

Примечание — Допускается применять другие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных в 5.1.1, в том числе импортные.

5.1.2 Подготовка к анализу

5.1.2.1 Подготовка посуды

Посуду, используемую для отбора, хранения, транспортирования и анализа проб воды, моют хромовой смесью, ополаскивают большим количеством водопроводной воды, затем дистиллированной водой и выдерживают в сушильном шкафу при температуре от 150 °С до 200 °С в течение часа. После охлаждения посуду хранят в закрытом шкафу.

5.1.2.2 Приготовление элюента

Готовят 0,001 М раствор калия фосфорнокислого однозамещенного (далее — дигидрофосфат калия) следующим способом: в мерную колбу вмести-

мостью 1000 см^3 вносят навеску 0,136 г дигидрофосфата калия, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки дистиллированной водой.

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят 300 см^3 ацетонитрила (30 % по объему), 0,2 см^3 ледяной уксусной кислоты (0,02 % по объему) и доводят объем элюента до метки 0,001 М раствором дигидрофосфата калия (69,98 % по объему), тщательно перемешивают. Приготовленный элюент переносят в стеклянную емкость вместимостью 1000 см^3.

Если хроматограф не снабжен системой динамической дегазации (например, типа On Line Degasser), элюент перед использованием дегазируют продувкой гелием в течение 30 мин.

Примечание — Приготовление всех растворов проводят при температуре (20 ± 3) °С с использованием реактивов, предварительно термостатированных при температуре (20 ± 3) °С.

5.1.2.3 Приготовление 10 %-ного раствора соляной кислоты

В стеклянную емкость вместимостью 500 см^3 вносят 260 см^3 дистиллированной воды и 100 см^3 соляной кислоты, перемешивают. Раствор хранят в емкости из темного стекла не более года.

5.1.2.4 Приготовление разбавленного раствора соляной кислоты

В стакан вместимостью 1000 см^3 вносят 500 см^{3}дистиллированной воды и около 2 см^3 10 %-ного раствора соляной кислоты (см. 5.1.2.3). С помощью pH-метра измеряют pH раствора и доводят до значения pH = 2,00 ± 0,05 внесением дополнительного объема 10 %-ного раствора соляной кислоты или дистиллированной воды.

Приготовленный раствор соляной кислоты переносят в стеклянную емкость с притертой пробкой. Разбавленный раствор соляной кислоты готовят в день проведения градуировки, раствор хранению не подлежит.

5.1.2.5 Приготовление исходного раствора 2,4-Д с массовой концентрацией 100 мг/дм^3

Исходный раствор 2,4-Д с массовой концентрацией 100 мг/дм^3 готовят из ГСО состава 2,4-Д следующим способом: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят от 30 до 50 см^3 ацетонитрила и 0,01 г 2,4-Д, растворяют при перемешивании (если требуется, подогревают на водяной бане), спустя час объем раствора доводят до метки ацетонитрилом и тщательно перемешивают. Раствор хранят в емкости из темного стекла с притертой пробкой или завинчивающейся крышкой с фторопластовой прокладкой при температуре от 2 °С до 8 °С не более шести месяцев.

5.1.2.6 Приготовление промежуточного раствора 2,4-Д с массовой концентрацией 10 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой вместимостью 10 см^3 вносят 10 см^3 исходного раствора 2,4-Д (см. 5.1.2.5), доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Приготовленный промежуточный раствор 2,4-Д переносят в емкость из темного стекла, хранят при температуре от 2 °С до 8 °С не более месяца.

5.1.2.7 Приготовление градуировочных растворов 2,4-Д

Градуировочные растворы 2,4-Д готовят из промежуточного раствора (см. 5.1.2.6) следующим способом: в шесть мерных колб вместимостью 100 см^3, начиная со второй колбы, пипетками вместимостью 0,5; 1 и 5 см^3 вносят соответственно 0,1; 0,2; 0,3; 1,0 и 5,0 см^3 промежуточного раствора (в первую колбу промежуточный раствор не вносят). Объем каждой колбы доводят до метки разбавленным раствором соляной кислоты (см. 5.1.2.4), при этом получают рас-

творы массовых концентраций 2,4-Д соответственно: 0,00; 0,01; 0,02; 0,03; 0,1 и 0,5 мг/дм^3. Градуировочные растворы 2,4-Д готовят в день проведения градуировки, растворы хранению не подлежат.

5.1.2.8 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа к работе осуществляют в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации.

Рекомендуемые условия хроматографирования:

скорость потока, см$^3 \cdot$ мин$^{-1}$ 0,4;

длина волны поглощения, нм 230;

объем дозирующей петли, см^3 . . . . . 0,02;

режим элюирования . . . . . изократический.

Примечание — Допускается изменять условия хроматографирования при обеспечении выполнения анализа с метрологическими характеристиками, установленными в настоящем стандарте.

5.1.2.9 Градуировка

Градуировочные растворы (см. 5.1.2.7) анализируют в порядке возрастания массовой концентрации 2,4-Д в линейном диапазоне спектрофотометрического детектора в условиях по 5.1.2.8. Каждый раствор хроматографируют не менее двух раз.

На полученных хроматограммах идентифицируют пик 2,4-Д и устанавливают соответствующее ему время удерживания, которое используют для идентификации 2,4-Д в анализируемых пробах воды.

Используя программное обеспечение к прибору или компьютерные программы, предназначенные для обработки градуировочных характеристик, строят градуировочную характеристику, проходящую через начало координат, в виде зависимости значений площади (высоты) пика на хроматограмме от массовой концентрации 2,4-Д в градуировочном растворе. В процессе обработки данных фиксируют значение коэффициента линейной корреляции. Градуировка признается удовлетворительной, если коэффициент корреляции не менее 0,98. Устанавливают градуировочный коэффициент b, получаемый в виде отношения значений площади (высоты) пика к массовой концентрации 2,4-Д:

$$b = \frac{S_{ст}}{C_{ст}} \quad \text{или} \quad b = \frac{H_{ст}}{C_{ст}}, \tag{1}$$

где $C_{ст}$ — массовая концентрация 2,4-Д в градуировочном растворе, мг/дм^3;

$S_{ст}$ ($H_{ст}$) — значение площади (высоты) пика 2,4-Д, выраженное в условных единицах абсорбции (поглощения).

Построение градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в шесть месяцев, а также при смене реактивов, колонки или после ремонта прибора, связанного с нарушением условий хроматографирования.

5.1.2.10 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят ежедневно. В качестве средства контроля используют один из градуировочных растворов по 5.1.2.7 с массовой концентрацией 2,4-Д в средней области диапазона измерений. Градуировочную характеристику считают стабильной, если расхождение между заданным и измеренным значениями массовой концентрации 2,4-Д не превышает допускаемого относительного расхождения 10 %.

В случае превышения допускаемых расхождений выясняют причины и проводят повторную градуировку прибора, используя свежеприготовленные градуировочные растворы.

5.1.2.11 Контроль стабильности времени удерживания

Контроль стабильности времени удерживания 2,4-Д проводят по хроматограммам градуировочного раствора (см. 5.1.2.10), который анализируют 2-3 раза в течение рабочего дня, чередуя с анализом рабочих проб. При этом отклонение значений времени удерживания от первоначального должно быть не более 10 %.

5.1.2.12 Подготовка пробы воды к анализу

Перед анализом пробу подкисляют 10 %-ным раствором соляной кислоты (см. 5.1.2.3) до значения pH = 2,00 ± 0,05, измеренного с помощью pH-метра. Объемы пробы и раствора соляной кислоты измеряют и учитывают при обработке результатов анализа.

Примечание — Для определения общего содержания 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, ее солей и эфиров (в виде свободной 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты) необходимо провести щелочной гидролиз в соответствии с требованиями приложения А.

5.1.3 Проведение анализа

5.1.3.1 Хроматографический анализ холостой пробы

Холостая проба представляет собой аликвоту дистиллированной воды, подготовленную к хроматографическому анализу аналогично исследуемой пробе воды (см. 5.1.2.12). Холостую пробу анализируют для выявления присутствия мешающих примесей в реактивах, стеклянной посуде и т. д. Анализ проводят при условиях хроматографирования по 5.1.2.8.

Содержание мешающих примесей при анализе холостой пробы не должно превышать 10 % значения минимально определяемой концентрации 2,4-Д.

5.1.3.2 Хроматографический анализ пробы воды

Каждую пробу воды (см. 5.1.2.12) анализируют не менее двух раз при условиях хроматографирования по 5.1.2.8.

5.1.3.3 Идентификацию 2,4-Д в пробе проводят по соответствию времени удерживания пика 2,4-Д на хроматограмме анализируемой пробы воды и хроматограмме градуировочного раствора.

5.1.3.4 По полученным хроматограммам определяют площадь (высоту) пика 2,4-Д.

5.1.4 Обработка результатов анализа

5.1.4.1 Массовую концентрацию 2,4-Д X, мг/дм^3, в анализируемой пробе воды вычисляют по формуле

$$X = \frac{S_{пр}}{b} \cdot \frac{(V_{пр} + V_{HCl})}{V_{пр}} \quad \text{или} \quad X = \frac{H_{пр}}{b} \cdot \frac{(V_{пр} + V_{HCl})}{V_{пр}}, \qquad (2)$$

где $S_{пр}$ ($H_{пр}$) — площадь (высота) пика 2,4-Д на хроматограмме анализируемой пробы воды, усл. ед. абсорбции;

b — градуировочный коэффициент, установленный по 5.1.2.9;

$V_{пр}$ — объем анализируемой пробы воды, см^3;

V_{HCl} — объем 10 %-ного раствора соляной кислоты, израсходованный для подкисления анализируемой пробы воды (см. 5.1.2.12), см^3.

5.1.4.2 За результат измерений массовой концентрации 2,4-Д принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных определений X_1 и X_2 в

двух аликвотах пробы воды. Приемлемость результатов определения оценивают исходя из условия

$$200\,\frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)} \le r, \qquad (3)$$

где r — значение предела повторяемости (см. таблицу 1).

При невыполнении условия (3) используют методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.2) и [1].

5.1.4.3 При получении результатов измерений в двух лабораториях $X_{1лаб}$ и $X_{2лаб}$ результат измерений считают удовлетворительным при выполнении условия

$$200\,\frac{|X_{1лаб} - X_{2лаб}|}{(X_{1лаб} + X_{2лаб})} \le R, \qquad (4)$$

где R — значение предела воспроизводимости (см. таблицу 1).

При невыполнении условия (4) для проверки прецизионности в условиях воспроизводимости каждая лаборатория должна выполнить процедуры согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (5.2.2; 5.3.2.2) и [1].

5.1.5 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерения с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 1 при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

Таблица 1

Диапазон измерений массовой концентрации 2,4-Д, мг/дм^3	Границы интервала, в котором относительная погрешность находится с доверительной вероятностью $P = 0{,}95$, $\pm\,\delta$, %	Относительное значение предела повторяемости r, %, при $n = 2$	Относительное значение предела воспроизводимости R, %, при $p = 2$
От 0,01 до 0,5 включ.	26	28	33

5.1.6 Контроль показателей качества результатов анализа

Контроль показателей качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение контроля стабильности результатов измерений с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6) и [2].

5.1.7 Оформление результатов анализа

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025.

Допускается результаты измерений массовой концентрации 2,4-Д X, мг/дм^3, представлять в виде

$$X \pm \Delta, \qquad (5)$$

где X — результат анализа, полученный в соответствии с процедурами по 5.1.3 и 5.1.4;

Δ — абсолютная погрешность измерений массовой концентрации, мг/дм^3, вычисляемая по формуле

$$\Delta = 0{,}01\delta \cdot X, \quad (6)$$

где δ — относительная погрешность измерений массовой концентрации 2,4-Д по таблице 1, %.

5.2 Определение 2,4-Д с предварительным экстракционным концентрированием из пробы воды (метод 2)

5.2.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы — по 5.1.1 со следующими дополнениями:

Цилиндры мерные вместимостью 50 $см^3$ по ГОСТ 1770.

Шприц типа «Рекорд» вместимостью 2 $см^3$.

Делительная воронка вместимостью 1 $дм^3$ по ГОСТ 25336.

Колбы с притертыми пробками по ГОСТ 25336.

Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Концентратор Кудерна-Даниша (для концентрирования экстрактов).

Баня водяная любого типа.

Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

Электрическая муфельная печь любого типа (например, Аверон 011У), обеспечивающая температуру 400 °С.

Хлористый метилен, х.ч.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, ч. д. а.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166, ч. д. а.

Примечание — Допускается применять другие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных в 5.1.1 и 5.2.1, в том числе импортные.

5.2.2 Подготовка к проведению анализа — по 5.1.2 со следующими дополнениями:

5.2.2.1 Приготовление натрия сернокислого безводного

Перед использованием натрий сернокислый безводный прокаливают в муфельной печи при температуре 400 °С в течение четырех часов в мелком поддоне. Прокаленный сернокислый натрий хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой в эксикаторе.

5.2.2.2 Приготовление натрия хлористого

Перед использованием натрий хлористый прокаливают в муфельной печи при температуре 400 °С в течение четырех часов в мелком поддоне. Прокаленный натрий хлористый хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой не более месяца.

5.2.2.3 Приготовление промежуточного раствора 2,4-Д с массовой концентрацией 10 $мг/дм^3$

Промежуточный раствор с концентрацией 10 $мг/дм^3$ готовят из исходного раствора (см. 5.1.2.5) следующим образом: пипеткой вместимостью 10 $см^3$ отбирают 10 $см^3$ исходного раствора 2,4-Д, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят объем раствора до метки ацетонитрилом и тщательно перемешивают.

Промежуточный раствор 2,4-Д переносят в емкость из темного стекла, хранят при температуре от 2 °С до 8 °С в течение трех месяцев.

5.2.2.4 Приготовление градуировочных растворов 2,4-Д

Градуировочные растворы 2,4-Д готовят из промежуточного (см. 5.2.2.3) и исходного (см. 5.1.2.5) растворов следующим образом: в семь мерных колб вмес-

тимостью 100 см^3, начиная со второй колбы, пипетками вместимостью 2; 5; 10 и 20 см^3 вносят соответствующий объем выбранного добавляемого раствора (см. таблицу 2), при этом в первую колбу раствор 2,4-Д не вносят. Затем в каждую колбу вносят требуемый объем ацетонитрила (см. таблицу 2) и доводят до метки дистиллированной водой, при этом получают градуировочные растворы с массовой концентрацией 2,4-Д, приведенной в таблице 2.

Таблица 2

Массовая концентрация 2,4-Д в градуировочном растворе, мг/дм^3	Добавляемый раствор			Требуемый объем ацетонитрила, см^3
	Наименование раствора	Массовая концентрация 2,4-Д, мг/дм^3	Объем, см^3	
0,0	—	—	—	30
0,2	Промежуточный	10	2	28
0,5	Промежуточный	10	5	25
1	Промежуточный	10	10	20
2	Промежуточный	10	20	10
5	Исходный	100	5	25
10	Исходный	100	10	20

Градуировочные растворы 2,4-Д хранят в емкостях из темного стекла при температуре от 2 °С до 8 °С не более месяца.

5.2.2.5 Подготовка хроматографа

Подготовка хроматографа — по 5.1.2.8.

5.2.2.6 Градуировка

Градуировка хроматографа — по 5.1.2.9, при этом для градуировки используют градуировочные растворы 2,4-Д, приготовленные по 5.2.2.4.

5.2.2.7 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики — по 5.1.2.10, при этом в качестве средства контроля применяют один из градуировочных растворов, приготовленных по 5.2.2.4.

5.2.2.8 Контроль стабильности времени удерживания

Контроль стабильности времени удерживания 2,4-Д проводят по 5.1.2.11, при этом в качестве средства контроля используют градуировочный раствор по 5.2.2.4.

5.2.2.9 Подготовка пробы воды к анализу

Перед проведением экстракции пробу анализируемой воды делят на две аликвоты по 1 дм^3. В каждую аликвоту добавляют 10 %-ный раствор соляной кислоты до значения pH = 2,00 ± 0,05, измеренного с помощью pH-метра. Затем проводят экстракцию 2,4-Д из двух аликвот пробы анализируемой воды по способу 1 приложения Б до получения сухого остатка экстракта.

Примечание — Для определения общего содержания 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, ее солей и эфиров (в виде свободной 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты) необходимо провести щелочной гидролиз в соответствии с требованиями приложения А.

5.2.3 Проведение анализа

5.2.3.1 Перед анализом сухой остаток экстракта растворяют, вводя шприцем 0,3 см^3 ацетонитрила, тщательно омывая стенки концентраторной пробирки, и перемешивают. Затем вносят 0,7 см^3 дистиллированной воды и встряхивают для равномерного распределения компонентов экстракта.

Примечание — Объем исходной пробы и объем раствора сухого остатка могут быть иными, но должны быть точно измерены и учтены при обработке результатов анализа.

5.2.3.2 Хроматографический анализ раствора сухого остатка экстракта из холостой пробы

Холостая проба представляет собой аликвоту дистиллированной воды. Подготовку к анализу холостой пробы проводят аналогично подготовке к анализу исследуемой пробы воды. Хроматографирование раствора сухого остатка экстракта из холостой пробы проводят при условиях по 5.1.2.8.

Холостую пробу анализируют для выявления присутствия мешающих примесей в лабораторном оборудовании, реагентах или стеклянной посуде. Анализ холостой пробы проводят по мере необходимости (после ремонта или замены вспомогательного оборудования, при использовании новой партии реактивов и при выявлении неудовлетворительных результатов оценки приемлемости параллельных определений). Содержание примесей при анализе холостой пробы не должно превышать 20 % значения минимально определяемой концентрации 2,4-Д.

5.2.3.3 Хроматографический анализ раствора сухого остатка экстракта из двух аликвот анализируемой пробы воды проводят по 5.1.2.8.

5.2.3.4 Идентификация 2,4-Д — по 5.1.3.3.

5.2.3.5 По полученным хроматограммам определяют площадь (высоту) пика 2,4-Д.

5.2.4 Обработка результатов анализа

5.2.4.1 Массовую концентрацию 2,4-Д $X_э$, мг/дм^3, в растворе сухого остатка экстракта из пробы анализируемой воды вычисляют по формуле

$$X_э = \frac{S_{пр}}{b_1} \quad \text{или} \quad X_э = \frac{H_{пр}}{b_1}, \tag{7}$$

где $S_{пр}$ ($H_{пр}$) — значение площади (высоты) пика 2,4-Д на хроматограмме раствора сухого остатка экстракта из пробы анализируемой воды, усл. ед. абсорбции;

b_1 — градуировочный коэффициент (см. 5.1.2.9), установленный при градуировке по 5.2.2.6.

5.2.4.2 Массовую концентрацию 2,4-Д X, мг/дм^3, в анализируемой пробе воды вычисляют по формуле

$$X = \frac{X_э \cdot V_э}{V \cdot K_{изв}}, \tag{8}$$

где $V_э$ — объем раствора сухого остатка экстракта из пробы анализируемой воды, см^3;

V — объем анализируемой пробы воды, см^3;

$K_{изв}$ — коэффициент извлечения 2,4-Д из анализируемой пробы воды, определяемый по приложению В.

5.2.4.3 Проверку приемлемости результатов измерений X_1 и X_2, полученных в условиях повторяемости, проводят по 5.1.4.2, при этом значение предела повторяемости r — по таблице 3.

5.2.4.4 Проверку приемлемости результатов измерений $X_{1лаб}$ и $X_{2лаб}$, полученных в условиях воспроизводимости в двух лабораториях, проводят по 5.1.4.3, при этом значение предела воспроизводимости R — по таблице 3.

5.2.5 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерения с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 3 при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 3

Диапазон измерений массовой концентрации 2,4-Д, мг/дм^3	Границы интервала, в котором относительная погрешность находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, $\pm \delta$, %	Относительное значение предела повторяемости r, %, при $n = 2$	Относительное значение предела воспроизводимости R, %, при $p = 2$
От 0,0002 до 0,01 включ.	38	30	44

5.2.6 Контроль показателей качества результатов анализа — по 5.1.6.

5.2.7 Оформление результатов анализа — по 5.1.7, при этом значение относительной погрешности измерений массовой концентрации 2,4-Д (δ) — по таблице 3.

6 Метод капиллярного электрофореза

Метод основан на разделении ионов вследствие их различной электрофоретической подвижности в процессе миграции по кварцевому капилляру в тетраборатном электролите под действием электрического поля с последующей регистрацией разницы поглощения 2,4-Д и электролитом ультрафиолетового излучения в диапазоне длин волн от 190 до 230 нм.

6.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

Вспомогательное оборудование, реактивы, материалы по 5.1.1 и 5.2.1 со следующими дополнениями:

Ионный капиллярный электрофоретический анализатор или система капиллярного электрофореза (далее — прибор), оснащенный кварцевым капилляром длиной не менее 40 см и внутренним диаметром от 50 до 100 мкм, фотометрическим детектором с источником излучения в интервале длин волн от 190 до 230 нм и электронно-вычислительной машиной (компьютером) со специальным программным обеспечением для обработки электрофореграмм.

Микрошприцы вместимостью 0,05 и 0,25 см^3 с погрешностью дозирования не более 5 %.

Ультразвуковая мешалка любого типа.

Ротационное перемешивающее устройство любого типа со скоростью вращения не менее 25 с$^{-1}$ (1500 об/мин).

Фильтры мембранные с размером пор 0,45 мкм.

Колонка осушительная стеклянная согласно рисунку Б.1 (приложение Б).

Чашка выпарительная по ГОСТ 9147.

Колбы грушевидные по ГОСТ 25336.

Насос водоструйный по ГОСТ 25336.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199, х.ч.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х.ч.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Вода деионизированная (дистиллированная вода по ГОСТ 6709, пропущенная через колонку с ионообменными смолами по ГОСТ 20298 и ГОСТ 20301).

Примечание — Рекомендуется для получения деионизированной воды использовать специальную установку.

6.2 Подготовка к выполнению анализа

6.2.1 Приготовление раствора соляной кислоты для промывки капилляра прибора

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, примерно наполовину заполненную деионизированной водой, приливают 8,3 $см^3$ соляной кислоты, доводят до метки деионизированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора — не более года.

6.2.2 Приготовление раствора гидроокиси натрия для промывки капилляра прибора

Растворяют от 0,3 до 0,5 г гидроокиси натрия при перемешивании в 100 $см^3$ деионизированной воды. Срок хранения раствора в емкости из полимерного материала – не более года.

6.2.3 Приготовление раствора соляной кислоты (в соотношении 1:2) для подкисления проб

Смешивают две объемные части деионизированной воды и одну объемную часть соляной кислоты. Срок хранения раствора в стеклянной емкости — не более года.

6.2.4 Приготовление раствора этилового спирта

В стеклянную колбу с притертой пробкой помещают девять объемных частей деионизированной воды, одну объемную часть этилового спирта и перемешивают. Срок хранения раствора — не более трех месяцев.

6.2.5 Приготовление электролита

3,82 г натрия тетраборнокислого 10-водного растворяют в 1000 $см^3$ деионизированной воды, перемешивают ультразвуковой мешалкой 3—5 мин и фильтруют через мембранный фильтр с порами размером 0,45 мкм.

Срок хранения электролита в емкости из полимерного материала — не более года.

6.2.6 Приготовление исходного раствора 2,4-Д

Во взвешенную мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают (20 ± 5) мг ГСО состава 2,4-Д и взвешивают колбу с навеской (по разнице весов находят массу навески М, мг), после чего доводят до метки этиловым спиртом и перемешивают.

Массовую концентрацию 2,4-Д $С_{исх}$, мкг/$см^3$, в исходном растворе вычисляют по формуле

$$C_{исх} = \frac{M \cdot 1000}{10}, \quad (9)$$

где M — масса навески 2,4-Д, мг;

1000 — коэффициент пересчета массы навески из мг в мкг;

10 — вместимость мерной колбы, $см^3$.

Срок хранения раствора при температуре не выше 8 °С — не более шести месяцев.

6.2.7 Приготовление промежуточного раствора 2,4-Д

В мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают от 4 до 6 $см^3$ этилового спирта, 0,1 $см^3$ исходного раствора 2,4-Д (см. 6.2.6), после чего доводят до метки этиловым спиртом и перемешивают.

Массовую концентрацию 2,4-Д в промежуточном растворе $С_{пр}$, мкг/$см^3$, вычисляют по формуле

$$C_{пр} = \frac{C_{исх} \cdot 0,1}{10}, \quad (10)$$

где 0,1 — аликвота исходного раствора, $см^3$;

10 — вместимость мерной колбы, $см^3$.

Срок хранения раствора при температуре не выше 8 °С — не более трех месяцев.

6.2.8 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе осуществляют в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации, устанавливая рабочие параметры:

напряжение — положительное от 15 до 25 кВ;

ввод пробы — гидростатический или гидродинамический;

детектирование — в ультрафиолетовой области спектра длиной волны от 190 до 230 нм;

температура капилляра — от 20 °С до 30 °С;

время промывки капилляра электролитом перед каждым анализом — 2—3 мин.

Рабочие параметры конкретного прибора (напряжение, способ ввода, объем пробы и длину волны детектирования) подбирают так, чтобы на электрофореграмме раствора с концентрацией 2,4-Д, соответствующей нижней границе диапазона измерений, соотношение высоты пика 2,4-Д и амплитуды шума сигнала детектора было не менее 5:1.

6.2.9 Подготовка капилляра

Перед началом работы капилляр промывают согласно руководству (инструкции) по эксплуатации прибора сначала деионизированной водой в течение 10 мин, затем электролитом (см. 6.2.5) в течение 15 мин, по окончании проведения анализа — деионизированной водой в течение 5 мин, после чего капилляр оставляют заполненным деионизированной водой.

Новый капилляр промывают в следующей последовательности:

- деионизированной водой — 5 мин;
- раствором соляной кислоты (см. 6.2.1) — 5 мин;
- деионизированной водой — 5 мин;
- раствором гидроокиси натрия (см. 6.2.2) — 5 мин;
- деионизированной водой — 5 мин;
- электролитом (см. 6.2.5) — 5 мин.

6.2.10 Градуировка прибора

6.2.10.1 В шесть грушевидных колб вместимостью от 30 до 40 см^3, начиная со второй колбы, вносят аликвоты промежуточного раствора (см. 6.2.7) в следующих объемах: 0,015; 0,050; 0,10; 0,15; 0,25 см^3 (в первую колбу промежуточный раствор не вносят), что соответствует значениям массовой концентрации 2,4-Д в анализируемых пробах воды C, мкг/дм^3, вычисленным по формуле

$$C = \frac{V_{пр} \cdot C_{пр}}{0,1}, \qquad (11)$$

где $V_{пр}$ — объем аликвоты промежуточного раствора, см^3;

$C_{пр}$ — массовая концентрация 2,4-Д в промежуточном растворе, мкг/см^3;

0,1 — объем анализируемой пробы, дм^3.

Вакуумируют содержимое колб до полного удаления этилового спирта. Затем в каждую колбу добавляют по 1 см^3 раствора этилового спирта в деионизированной воде (см. 6.2.4), тщательно обмывая им стенки колб, выдерживают 1—2 мин, после чего переносят приготовленные растворы в пробирки самплера прибора. Пробирки с приготовленными растворами помещают в устройство ввода проб (самплер) прибора и проводят измерения в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора при рабочих параметрах, установленных по 6.2.8. Измерения каждого раствора проводят не менее трех раз.

6.2.10.2 На электрофореграммах растворов, полученных по 6.2.10.1, идентифицируют пик 2,4-Д и устанавливают соответствующее ему время миграции, которое используют для идентификации 2,4-Д в анализируемых пробах воды. Сходимость для времен миграции пика 2,4-Д признается удовлетворительной при выполнении условия

$$200\,|t_{max} - t_{min}| \le r_m\,(t_{max} + t_{min}), \qquad (12)$$

где t_{max} — максимальное время миграции пика 2,4-Д, мин;

t_{min} — минимальное время миграции пика 2,4-Д, мин;

$r_т$ — предел повторяемости времени миграции пика, равный 20 %.

6.2.10.3 На электрофореграммах растворов, полученных по 6.2.10.1, определяют площади пиков 2,4-Д, вычисляют их среднеарифметические значения и проверяют сходимость полученных значений для каждой массовой концентрации раствора 2,4-Д. Сходимость площадей пиков 2,4-Д признается удовлетворительной при выполнении условия

$$200\,|S_{max} - S_{min}| \le r_S\,(S_{max} + S_{min}), \qquad (13)$$

где S_{max} — максимальная площадь пика 2,4-Д, усл. ед.;

S_{min} — минимальная площадь пика 2,4-Д, усл. ед.;

r_S — предел повторяемости площадей пиков, равный 15 %.

6.2.10.4 При удовлетворительных результатах контроля параметров пика 2,4-Д (времени миграции и площади) устанавливают градуировочную характеристику в виде зависимости среднеарифметического значения площадей пика 2,4-Д от его массовой концентрации.

При неудовлетворительных результатах контроля повторяют промывку капилляра (см. 6.2.9) и градуировку прибора.

6.2.10.5 Градуировку прибора проводят не реже одного раза в три месяца, а также при смене капилляра, использовании новой партии электролита.

6.2.10.6 Перед проведением измерений проводят проверку соответствия времени миграции пика 2,4-Д времени, заданному в компьютерной программе обработки информации, следующим образом: смешивают 0,035 см^3 промежуточного раствора (см. 6.2.7) и 1 см^3 раствора этилового спирта в деионизированной воде (см. 6.2.4), помещают в пробирку самплера прибора и проводят анализ по 6.3.1.

При несоответствии полученного времени миграции пика 2,4-Д проводят повторную промывку капилляра по 6.2.9.

6.2.10.7 Подготовка пробы воды к анализу

Экстракцию 2,4-Д и получение сухого остатка экстракта из анализируемой пробы воды проводят в соответствии с требованиями приложения Б (способ 2 или 3).

Непосредственно перед анализом в грушевидную колбу с сухим остатком экстракта, полученным по приложению Б (способ 2 или 3), добавляют 1 см^3 раствора этилового спирта в деионизированной воде (см. 6.2.4), тщательно обмывая им стенки колбы, выдерживают 1—2 мин, после чего переносят в пробирку самплера прибора.

6.3 Проведение анализа

6.3.1 Пробирку с подготовленной пробой анализируемой воды (см. 6.2.10.7) помещают в устройство ввода проб (самплер) прибора и проводят измерения в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора при рабочих параметрах, установленных по 6.2.8. Регистрируют не менее двух электрофореграмм для каждой пробы. На полученных электрофореграммах по времени миграции пиков идентифицируют 2,4-Д и вычисляют площади пиков.

6.3.2 Для выявления присутствия мешающих примесей в реактивах, материалах и посуде проводят анализ холостой пробы согласно 6.2.10.7 и 6.3.1. Холостая проба представляет собой аликвоту деионизированной воды. Присутствие 2,4-Д в холостой пробе не должно превышать $^1/_3$ нижней границы диапазона измерений. В противном случае проводят проверку и замену реактивов, посуды и деионизированной воды.

6.3.3 Если в результате измерений определяемая концентрация 2,4-Д в исходной пробе окажется более 50 мкг/дм^3, то раствор, подготовленный по 6.2.10.7, разбавляют раствором этилового спирта в деионизированной воде (см. 6.2.4) таким образом, чтобы массовая концентрация 2,4-Д соответствовала диапазону от 3,0 до 50 мкг/дм^3.

6.4 Обработка результатов

6.4.1 По градуировочной характеристике (см. 6.2.10.4) по значению площади пика 2,4-Д, полученному на электрофореграмме пробы анализируемой воды, определяют массовую концентрацию 2,4-Д, при этом учитывают коэффициент извлечения $K_{изв}$, установленный в соответствии с приложением В.

Примечание — При использовании специального программного обеспечения для обработки электрофореграмм устанавливают в окне «разведение» значение, равное $1/K_{изв}$.

6.5 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 4, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 4

Диапазон измерений массовой концентрации 2,4-Д, мкг/дм^3	Границы интервала, в котором относительная погрешность находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$, $\pm \delta$, %	Относительное значение предела повторяемости r, %, при $n = 2$	Относительное значение предела воспроизводимости R, %, при $p = 2$
От 3,0 до 10 включ.	35	34	50
Св. 10 » 100 »	25	22	36

6.6 Контроль показателей качества результатов анализа — по 5.1.4.2; 5.1.4.3; 5.1.6, при этом значение предела повторяемости и воспроизводимости — по таблице 4.

6.7 Оформление результатов анализа — по 5.1.7, при этом значение относительной погрешности измерения массовой концентрации 2,4-Д — по таблице 4.

Приложение А
(рекомендуемое)

Проведение щелочного гидролиза сложных эфиров 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты

А.1 Приготовление 10 %-ного раствора гидроксида натрия

В стакан вместимостью 100 $см^3$ вносят 10 г гидроксида натрия и при перемешивании прибавляют небольшими порциями 90 $см^3$ дистиллированной воды. После полного растворения гидроксида натрия раствор переносят в полиэтиленовую емкость.

А.2 Проведение гидролиза эфиров 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты

За час до выполнения процедур по 5.1.2.12, 5.2.2.9 и 6.2.10.7 в пробу анализируемой воды вносят 10 %-ный раствор гидроксида натрия до значения pH = 12 (по универсальной индикаторной бумаге).

При анализе пробы воды по методу 1 объем пробы, а также объемы 10 %-ного раствора гидроксида натрия и 10 %-ного раствора соляной кислоты (см. 5.1.2.12) должны быть измерены и учтены при обработке результатов анализа.

Приложение Б
(обязательное)

Способы экстракции 2,4-Д из анализируемой пробы воды

Б.1 Получение сухого остатка экстракта из пробы анализируемой воды проводят одним из способов:

Способ 1. В делительную воронку, предназначенную для экстракции проб объемом 1 $дм^3$, вносят 1 $дм^3$ подкисленной пробы анализируемой воды (см. 5.2.2.9), добавляют 100 г хлористого натрия (см. 5.2.2.2), перемешивают до полного растворения хлористого натрия, затем добавляют 60 $см^3$ хлористого метилена и проводят экстракцию при интенсивном встряхивании в течение 3 мин с периодическим открыванием сливного крана воронки для сброса избыточного давления паров растворителя. После разделения фаз (через 15—20 мин) нижний слой хлористого метилена сливают в колбу Эрленмейера вместимостью 250 $см^3$. В случае образования слоя эмульсии между органическим и водным слоями для завершения разделения фаз применяют механическое воздействие (например, перемешивание эмульсионного слоя стеклянной палочкой и т. п.). Процедуру экстракции водной фазы выполняют три раза. Экстракты объединяют.

Объединенный экстракт пропускают через воронку со слоем безводного сернокислого натрия (см. 5.2.2.1) массой от 10 до 15 г или через осушительную колонку (см. рисунок Б.1). Осушенный экстракт собирают в концентратор Кудерна-Даниша (см. рисунок Б.2). Для наиболее полного (количественного) переноса экстракта проводят ополаскивание делительной воронки и колбы хлористым метиленом объемом от 20 до 30 $см^3$, растворитель пропускают через тот же слой безводного сернокислого натрия и объединяют с осушенным экстрактом. Аппарат Кудерна-Даниша устанавливают на горячую водяную баню (60 °С—65 °С) и отгоняют хлористый метилен. Когда объем растворителя в концентраторной пробирке достигает 0,5 $см^3$, водяную баню убирают и охлаждают концентрат до комнатной температуры. Затем снимают колонку Шнайдера и ополаскивают испарительную колбу, вводя из шприца от 1,0 до 2,0 $см^3$ хлористого метилена. Стекающий со стенок колбы хлористый метилен собирают в концентраторную пробирку. Экстракт упаривают досуха, нагревая не выше 40 °С.

Примечания

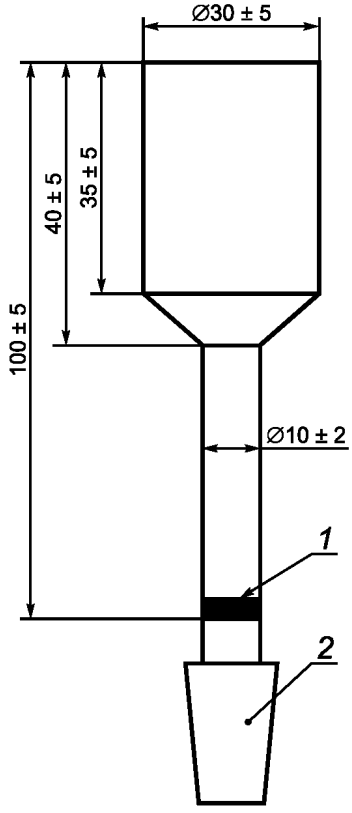
1 Вместо колонки Шнайдера допускается использовать дефлегматор.

2 Для упаривания экстракта допускается использовать любой другой способ, обеспечивающий выполнение анализа с метрологическими характеристиками по настоящему стандарту.

Способ 2. В грушевидную колбу вместимостью 150 $см^3$ вносят 100 $см^3$ анализируемой пробы воды, добавляют 4 $см^3$ раствора соляной кислоты (см. 6.2.3), добавляют 12 $см^3$ хлористого метилена и экстрагируют с помощью ротационного устройства в течение 3 мин. После разделения слоев воды и хлористого метилена отбирают пипеткой нижний слой и пропускают его через осушительную колонку (см. рисунок Б.2), заполненную 3—4 $см^3$ безводного сернокислого натрия (см. 5.2.2.1), собирая в грушевидную колбу вместимостью 30—40 $см^3$. Затем через слой сернокислого натрия пропускают 2—3 $см^3$ хлористого метилена, собирая его в ту же грушевидную колбу. Грушевидную колбу с экстрактом помещают в водяную баню и при температуре 30 °С—40 °С отгоняют хлористый метилен под вакуумом до полного его удаления.

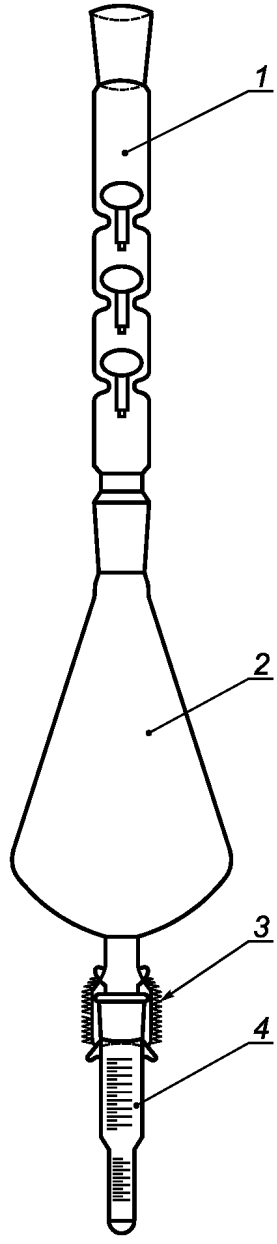
Способ 3. Твердофазную экстракцию проводят с применением концентрирующих патронов Диапак С16 или аналогичных. Перед проведением экстракции с концентрирующего патрона снимают заглушки, пропускают через него с помощью шприца 5 $см^3$ ацетонитрила, затем 5 $см^3$ раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,01 моль/$дм^3$. Монтируют установку для проведения твердофазной экстракции (см. рисунок Б.3), закрепив ее на штативе. В пластиковый шприц установки *1* вносят 0,1 $дм^3$ анализируемой пробы воды, включают водоструйный насос, проверяют герметичность системы и пропускают весь объем пробы воды через концентрирующий патрон *2* со скоростью не более 20 $см^3$/мин. После этого патрон высушивают продувкой воздухом в течение 10—15 мин, затем отключают водоструйный насос, снимают патрон и элюируют 2,4-Д, пропуская через патрон с помощью шприца 4 $см^3$ ацетона. Полученный элюат пропускают через осушительную колонку (см. рисунок Б.1), заполненную 10—15 г безводного натрия сернокислого (см. 5.2.2.1), собирая раствор в грушевидную колбу. Затем раствор упаривают досуха в вакууме водоструйного насоса при комнатной температуре.

Б.2 Сухой остаток экстракта, полученный при экстракции способами 1, 2 и 3, допускается хранить в пробирке или колбе с притертой пробкой при температуре не выше 8 °С в течение 30 сут.



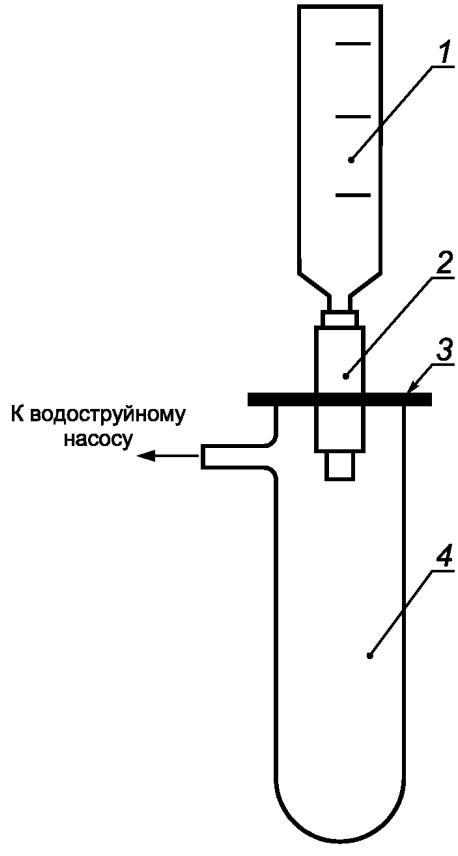
1 — фильтр Шота; *2* — шлифованный конус 14/23 по ГОСТ 8682

Рисунок Б.1 — Осушительная стеклянная колонка для осушения экстракта



1 — колонка Шнайдера; *2* — испарительная колба; *3* — пружина; *4* — концентраторная пробирка

Рисунок Б.2 — Концентратор Кудерна-Даниша для концентрирования экстрактов



1 — шприц; *2* — патрон; *3* — вакуумная резина; *4* — приемник

Рисунок Б.3 — Схема установки для проведения твердофазной экстракции

Приложение В
(обязательное)

Определение коэффициента извлечения 2,4-Д из проб воды

В.1 Для определения коэффициента извлечения 2,4-Д $К_{изв}$ используют реальные пробы различных типов вод. $К_{изв}$ рассчитывают как среднеарифметическое значение коэффициентов извлечения, установленных на основании анализа 5—10 проб каждого типа анализируемой воды.

Примечание — Коэффициент извлечения зависит от процедуры проведения экстракции и типа анализируемой воды.

В.2 Коэффициент извлечения $К_{изв}$ для определенного типа вод вычисляют по формуле

$$К_{изв} = \frac{(X - X_{пр})}{С_{доб}}, \quad (В.1)$$

где X — массовая концентрация 2,4-Д в реальной пробе воды с добавкой, мг/дм^3;
$X_{пр}$ — массовая концентрация 2,4-Д в реальной пробе воды, мг/дм^3;
$С_{доб}$ — массовая концентрация добавки 2,4-Д, мг/дм^3.

Примечание — Массовые концентрации 2,4-Д в пробах воды с добавкой должны быть в диапазоне, указанном в таблицах 3 и 4.

В.3 При внесении изменений в методику подготовки пробы анализируемой воды $К_{изв}$ определяют заново.

Библиография

[1] МИ 2874—2004 Рекомендация «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа», ФГУП «УНИИМ», г. Екатеринбург, 2004 г.

[2] РМГ 76—2004 Рекомендации по межгосударственной стандартизации «Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа». Приняты Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 26 от 08.12.2004 г.)

УДК 543.63:544:632:006.354 ОКС 13.060.20 Н09 ОКП 01 3100

Ключевые слова: вода питьевая, природная вода, 2,4-Д, высокоэффективная жидкостная хроматография, методы определения, экстракция, капиллярный электрофорез

gost.e-ecolog.ru