

---

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу  
окружающей среды (Росгидромет)**

---

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**

**РД  
52.24.413-  
2011**

---

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

Ростов-на-Дону  
2011

## **Предисловие**

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

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

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

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 16.03.2011

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

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

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

## Содержание

|                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 Область применения .....                                                                               | 1  |
| 2 Нормативные ссылки.....                                                                                | 1  |
| 3 Приписанные характеристики погрешности измерения .....                                                 | 2  |
| 4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы.....                               | 3  |
| 4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства.....                                                  | 3  |
| 4.2 Реактивы и материалы.....                                                                            | 5  |
| 5 Метод измерений.....                                                                                   | 6  |
| 6 Требования безопасности, охраны окружающей среды.....                                                  | 6  |
| 7 Требования к квалификации операторов.....                                                              | 6  |
| 8 Условия выполнения измерений.....                                                                      | 7  |
| 9 Отбор и хранение проб.....                                                                             | 7  |
| 10 Подготовка к выполнению измерений.....                                                                | 7  |
| 10.1 Приготовление растворов и реактивов.....                                                            | 7  |
| 10.2 Подготовка анионита.....                                                                            | 9  |
| 10.3 Подготовка хроматографической колонки для концентрирования далапон-натрия и ТХАН.....               | 9  |
| 10.4 Приготовление фильтра для очистки воздуха.....                                                      | 10 |
| 10.5 Подготовка набивной колонки .....                                                                   | 10 |
| 10.6 Подготовка хроматографа.....                                                                        | 10 |
| 10.7 Приготовление градуировочных растворов далапон-натрия и ТХАН.....                                   | 12 |
| 10.8 Приготовление градуировочных образцов.....                                                          | 12 |
| 11 Выполнение измерений.....                                                                             | 13 |
| 11.1 Холостое измерение.....                                                                             | 13 |
| 11.2 Извлечение из воды и концентрирование далапон-натрия и ТХАН.....                                    | 13 |
| 11.3 Этерификация .....                                                                                  | 14 |
| 11.4 Извлечение бутиловых эфиров 2,2-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот.....                     | 14 |
| 11.5 Хроматографирование.....                                                                            | 15 |
| 11.6 Определение коэффициента потерь.....                                                                | 16 |
| 11.7 Устранение мешающих влияний.....                                                                    | 17 |
| 12 Вычисление и оформление результатов измерений.....                                                    | 17 |
| 13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории.....                    | 19 |
| 13.1 Общие положения.....                                                                                | 19 |
| 13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок ..... | 19 |
| 14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости.....                       | 20 |
| Приложение А.....                                                                                        | 22 |
| (рекомендуемое).....                                                                                     | 22 |
| Методика приготовления аттестованных растворов.....                                                      | 22 |
| АР-ДХАН и АР-ТХАН для установления градуировочных .....                                                  | 22 |
| характеристик приборов и контроля точности результатов.....                                              | 22 |
| измерений массовой концентрации гербицидов далапон-натрия.....                                           | 22 |
| и трихлорацетата натрия газохроматографическим методом.....                                              | 22 |

## Введение

Гербициды далапон-натрий (2,2-дихлопропионат натрия, аграпон, далапон, пропинат, радопон) и трихлорацетат натрия (ТХАН, ТЦА, аграмон, ТХА) широко применяются в агрохимической практике для борьбы с сорной растительностью в посевах различных культур, что обуславливает их поступление в водные объекты с ливневым стоком с сельхозугодий, с грунтовыми водами, из оросительных систем и с атмосферными осадками. Во многих случаях далапон-натрий и трихлорацетат натрия непосредственно вносят в водные объекты для уничтожения сорняков на мелиоративных системах и открытых каналах коллекторно-дренажной сети. Высокая растворимость далапон-натрия и трихлорацетата натрия в воде способствует быстрой миграции этих гербицидов в природных водах.

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

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

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

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

# РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

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

Дата введения - 2011-05-11

### 1 Область применения

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

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

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

### 2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

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

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

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

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

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

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

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

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.3 и А.4 (приложение А).

### 3 Приписанные характеристики погрешности измерения

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

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

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

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

## 4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

### 4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

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

4.1.2 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

4.1.3 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с пределом взвешивания 1000 г.

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

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

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

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

1 см<sup>3</sup> – 6 шт., 2 см<sup>3</sup> – 3 шт., 5 см<sup>3</sup> – 4 шт., 10 см<sup>3</sup> – 1 шт.

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см<sup>3</sup> - 10 шт.

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

4.1.10 Цилиндры мерные исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см<sup>3</sup> с притертыми пробками - 10 шт.

4.1.11 Пробирки градуированные исполнения 2 с притертыми пробками с ценой деления 0,1 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770-74, вместимостью:

5 см<sup>3</sup> – 4 шт.; 10 см<sup>3</sup> – 10 шт.

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

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

25 см<sup>3</sup> или 50 см<sup>3</sup> – 8 шт., 250 см<sup>3</sup> – 1 шт., 1000 см<sup>3</sup> – 1 шт., 2000 см<sup>3</sup> – 1 шт.

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

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

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

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

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

4.1.18 Установка из стекла группы ТС для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 исполнения 1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, дефлегматор длиной 350 мм с взаимозаменяемыми конусами 19/26 и 29/32, насадка типа Н1 с взаимозаменяемыми конусами 19/26-14/23-14/23, холодильник типа ХПТ-1 исполнения 1 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82, термометр лабораторный ТЛ-50 с взаимозаменяемым конусом КШ 14/23, длиной нижней части термометра 60 мм и диапазоном измерения температур от 0 °С до 100 °С, цена деления шкалы – 0,5 °С по ТУ 25-2021.007-88.

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

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

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

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

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

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

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

4.1.26 Посуда стеклянная для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,05; 0,1; 0,25; 1,0 дм<sup>3</sup>.

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

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

4.1.29 Микрокомпрессор аквариумный любого типа

4.1.30 Насос вакуумный любого типа.

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

4.1.32 Муфельная печь любого типа с регулируемым нагревом.

4.1.33 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.34 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.35 Холодильник бытовой.

**Примечание** - Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.



## 4.2 Реактивы и материалы

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

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

4.2.3 Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS) (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесённой неподвижной фазы SE-30 или XE-60 или с 3 % неподвижной фазы OV-17.

4.2.4 н-Гексан (далее – гексан) по ТУ 2631-003-05807999-98, х. ч.

4.2.5 Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.2.19 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.20 Фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76.

4.2.21 Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

4.2.22 Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

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

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

## **5 Метод измерений**

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

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

Идентификацию далапон-натрия и ТХАН осуществляют по временам удерживания, расчёт концентрации проводят по соотношению высот или площадей их хроматографических пиков на хроматограммах градуировочных растворов и пробы.

## **6 Требования безопасности, охраны окружающей среды**

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации далапон-натрия и ТХАН в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

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

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

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

6.6 Градуировочные растворы и экстракты гербицидов, а также сливы органических растворителей собирают в герметично закрывающуюся посуду и утилизируют согласно установленным правилам.

## **7 Требования к квалификации операторов**

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 2 лет,

владеющие техникой газохроматографического анализа и освоившие методику.

## 8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$  ;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при  $25 ^\circ\text{C}$ ;
- напряжение в сети  $(220 \pm 10) \text{ В}$ ;
- частота переменного тока в сети питания  $(50 \pm 1) \text{ Гц}$ .

## 9 Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации далапон-натрия и ТХАН производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Из пробоотборника пробу без фильтрования переносят в стеклянные бутылки вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой (или алюминиевой фольгой) корковыми или полипропиленовыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается.

Пробы анализируют в день отбора или консервируют добавлением концентрированной серной кислоты до величины рН 5 по универсальной индикаторной бумаге. Подкисленные пробы хранят при температуре не выше  $10 ^\circ\text{C}$  до 12 сут.

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

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

## 10 Подготовка к выполнению измерений

### 10.1 Приготовление растворов и реактивов

#### 10.1.1 Сульфат натрия безводный

Перед использованием сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при температуре  $350-400 ^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в эксикаторе.

10.1.2 Раствор сульфата натрия, 10 %-ный

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

10.1.3 Насыщенный раствор хлорида натрия

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

10.1.4 Раствор хлорида натрия, 2 моль/дм<sup>3</sup>

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

10.1.5 Раствор хлорида натрия, 2 моль/дм<sup>3</sup>, насыщенный бутанолом

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

10.1.6 Раствор гидроксида натрия, 2 моль/дм<sup>3</sup>

Растворяют 80 г гидроксида натрия в 1,0 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовом флаконе.

10.1.7 Раствор соляной кислоты, 2 моль/дм<sup>3</sup>

Мерным цилиндром вместимостью 250 см<sup>3</sup> отмеривают 205 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты и разбавляют ее 800 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

10.1.8 Раствор гидрокарбоната натрия, 10 %-ный

Растворяют 20 г гидрокарбоната натрия в 180 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Полученный раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 15 см<sup>3</sup> хлороформа в течение 8-10 мин. После разделения слоёв хлороформ отбрасывают.

10.1.9 Дистиллированная вода, очищенная гексаном

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

## 10.2 Подготовка анионита

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

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

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

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

## 10.3 Подготовка хроматографической колонки для концентрирования далапон-натрия и ТХАН

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

## **10.4 Приготовление фильтра для очистки воздуха**

Используемый для упаривания экстрактов воздух необходимо очищать, пропуская через фильтр с активным углем. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов типа СПТ. Входной и выходной отростки склянки заполняют медицинской ватой и наполняют склянку активным углем. При этом выходную часть склянки наполняют активным углем так, чтобы его уровень не доходил до выходного отростка примерно на 2 см. После этого входной отросток склянки соединяют с аквариумным микрокомпрессором, а на выходной отросток надевают трубку из силиконовой резины. В другой конец трубки вставляют стеклянную пипетку Пастера. Струя очищенного воздуха, поступающего из пипетки при включении микрокомпрессора, используется для упаривания экстрактов.

## **10.5 Подготовка набивной колонки**

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

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

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

## **10.6 Подготовка хроматографа**

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

единяют к детектору, устанавливают расход газа-носителя через колонку от 35 до 45 см<sup>3</sup>/мин и проверяют герметичность соединений. Кондиционирование капиллярной колонки проводят в соответствии с рекомендациями производителя в прилагаемом паспорте.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. После выхода прибора на рабочий режим вводят в хроматограф несколько раз аликваты градуировочных образцов (по 4-5 мм<sup>3</sup> в набивную и по 2 мм<sup>3</sup> - в капиллярную колонку) и проверяют эффективность разделения бутиловых эфиров 2,2-дихлорпропионовой и трихлоруксусной кислот.

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

Для набивной колонки:

- температура испарителя .....от 140 °С до 145 °С;
- температура колонки .....от 100 °С до 110 °С;
- температура детектора .....от 240 °С до 250 °С;
- расход азота через колонку .....от 30 до 40 см<sup>3</sup> /мин;
- расход азота на поддув детектора в соответствии с руководством по эксплуатации данного хроматографа;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца)  
.....240 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе в зависимости от измеряемых концентраций.

Для капиллярной колонки:

- температура испарителя .....от 140 °С до 145 °С;
- температура колонки: .....начальная – от 60 °С до 70°С,  
.....конечная – от 160 °С до 170 °С,
- скорость нагрева колонки .....20 °С/мин;
- температура детектора .....от 240 °С до 250 °С;
- расход газа-носителя через колонку .....от 1,5 до 2 см<sup>3</sup> /мин;
- деление потока .....от 1:5 до 1:10;
- расход азота на поддув детектора в соответствии с руководством по эксплуатации данного хроматографа;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца)  
..... 240 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе в зависимости от измеряемых концентраций.

## 10.7 Приготовление градуировочных растворов далапон-натрия и ТХАН

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

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

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

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

## 10.8 Приготовление градуировочных образцов

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

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

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



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

Градуировочные образцы хранят в холодильнике не более 5 сут.

## **11 Выполнение измерений**

### **11.1 Холостое измерение**

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

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

Если пики на хроматограмме холостого опыта совпадают по временам удерживания с пиком хотя бы одного из определяемых гербицидов, либо наблюдается высокое значение фонового сигнала, то необходимо путём постадийного исследования установить какой из реактивов или материалов загрязнён и провести его очистку или заменить этим же реактивом, но из другой партии. Растворители очищают перегонкой, растворы и материалы – промыванием (экстракцией) растворителями.

### **11.2 Извлечение из воды и концентрирование далапон-натрия и ТХАН**

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

пор, пока объем элюата в мерном цилиндре не достигнет объема 50 см<sup>3</sup>. Цилиндр закрывают и перемешивают его содержимое.

### **11.3 Этерификация**

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

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

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

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

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

Осушенный фильтрат концентрируют до объема 5,0 см<sup>3</sup> под струёй азота или очищенного воздуха при комнатной температуре.

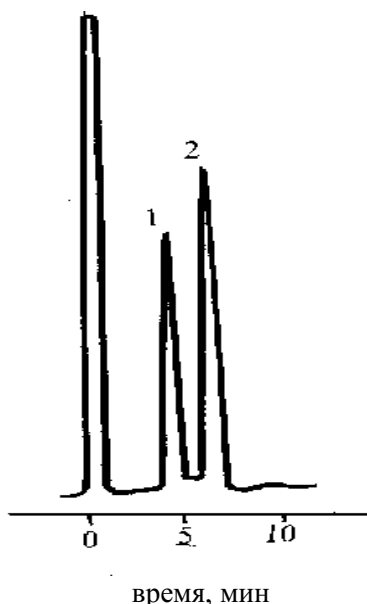
## 11.5 Хроматографирование

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

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

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

При выполнении хроматографического анализа следует использовать для идентификации и количественных измерений градуировочные образцы, для которых высоты (площади) пиков на хроматограммах наиболее близки к высотам (площадям) соответствующих пиков на хроматограммах экстрактов проб.

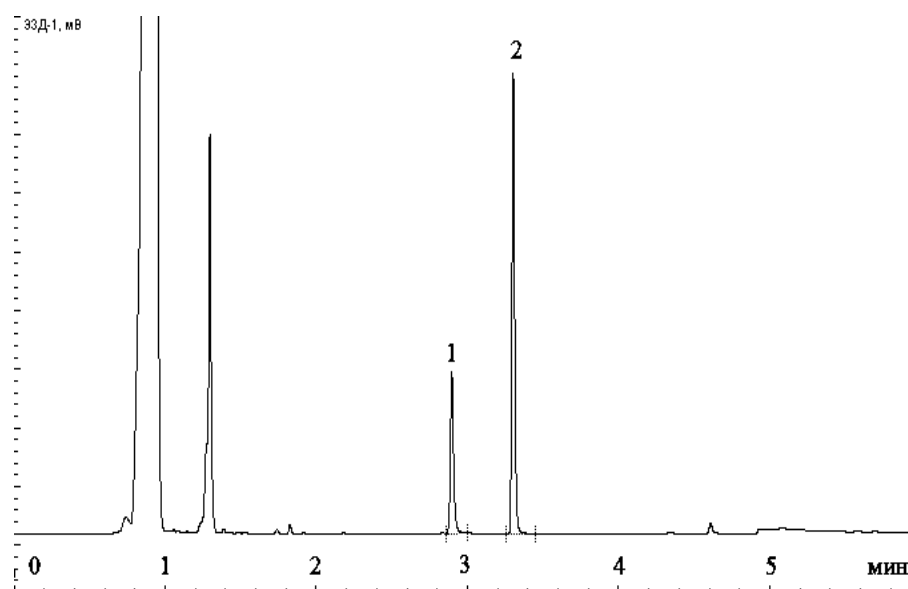


- 1 - бутиловый эфир 2,2-дихлорпропионовой кислоты;
- 2 - бутиловый эфир трихлоруксусной кислоты

Рисунок 1 - Хроматограмма градуировочного образца при использовании набивной колонки

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

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



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

Рисунок 2 - Хроматограмма градуировочного образца при использовании капиллярной колонки

## 11.6 Определение коэффициента потерь

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

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

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

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

$$b = \frac{\tilde{N}_a}{X' - X}, \quad (1)$$

где  $C_d$  – массовая концентрация добавки далапон-натрия или ТХАН к пробе воды, мг/дм<sup>3</sup>;

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

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

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

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

## 11.7 Устранение мешающих влияний

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

## 12 Вычисление и оформление результатов измерений

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

$$\tilde{O} = \frac{C_{\tilde{n}\tilde{o}} \cdot S_{\tilde{o}} \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot b}{S_{c\tilde{o}} \cdot V_3 \cdot V_4} \cdot \eta, \quad (2)$$

или

$$\tilde{O} = \frac{\tilde{N}_{\tilde{n}\tilde{o}} \cdot h_{\tilde{o}} \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot b}{h_{c\tilde{o}} \cdot V_3 \cdot V_4} \cdot \eta, \quad (3)$$

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

$S_x (h_x)$  – площадь, см<sup>2</sup>, (высота, см) пика бутилового эфира 2,2-дихлорпропионовой или трихлоруксусной кислоты на хроматограмме пробы;

$V_1$  – объём элюата пробы, см<sup>3</sup>;

$V_2$  – объём хроматографируемого экстракта пробы, см<sup>3</sup>;

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

$V_3$  – объём хроматографируемого экстракта градуировочного образца, см<sup>3</sup>;

$V_4$  – объём пробы воды, взятый для анализа, дм<sup>3</sup>;

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

$\eta$  – степень разбавления экстракта (если разбавление не проводилось,  $\eta=1$ ).

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

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{)}, \quad (4)$$

где  $\Delta$  – характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации далапон-натрия или ТХАН (см. таблицу 2).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности, последние не должны содержать более двух значащих цифр.

12.3 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_{л} \text{ (} P=0,95 \text{) при условии } \Delta_{л} < \Delta, \quad (5)$$

где  $\pm \Delta_{л}$  – границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения  $\Delta_{\text{л}} = 0,84 \cdot \Delta$  с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.4 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

### **13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории**

#### **13.1 Общие положения**

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

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

#### **13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок**

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

13.2.2 Результат контрольной процедуры  $K_k$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$K_k = |X' - X - C_d|, \quad (6)$$

13.2.3 Норматив контроля погрешности  $K$ ,  $\text{мкг/дм}^3$  рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{\text{ЛХ}'})^2 + (\Delta_{\text{ЛХ}})^2}, \quad (7)$$

где  $\Delta_{\text{ЛХ}'}$  – значения характеристики погрешности результатов измерений установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации гербицида в пробе с добавкой,  $\text{мг/дм}^3$ ;

$\Delta_{\text{ЛХ}}$  – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации гербицида в рабочей пробе,  $\text{мг/дм}^3$ .

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчетным путем по формулам  $\Delta_{\text{ЛХ}'} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{Х}'}$  и  $\Delta_{\text{ЛХ}} = 0,84 \cdot \Delta_{\text{Х}}$ .

13.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{\text{к}}| \leq K, \quad (8)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (8) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (8), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

## **14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости**

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости  $R$ . При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

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

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725 - 6 или МИ 2881.



14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

## **Приложение А (рекомендуемое)**

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

#### **А.1 Назначение и область применения**

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

#### **А.2 Метрологические характеристики**

Аттестованное значение массовой концентрации далапон-натрия и ТХАН в аттестованных растворах АР-ДХАН и АР-ТХАН составляет 1,00 мг/см<sup>3</sup>, границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации при принятой вероятности  $P=0,95$  равны  $\pm 0,030$  мг/см<sup>3</sup>.

#### **А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы**

А.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.

А.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 50 см<sup>3</sup> – 2 шт.

А.3.3 Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 5 см<sup>3</sup> – 1 шт.

А.3.4 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-14/8 или СВ 19/9 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

А.3.5 Воронки лабораторные тип В по ГОСТ 25336-82, диаметром 36 мм – 2 шт.

#### А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

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

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

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

#### А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

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

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

Полученному раствору приписывают концентрацию далапон-натрия 1,00 мг/см<sup>3</sup>.

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

Полученному раствору приписывают концентрацию ТХАН 1,00 мг/см<sup>3</sup>.

#### А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

Аттестованное значение массовой концентрации далапон-натрия или ТХАН С, мг/см<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$\tilde{N} = \frac{m \cdot 1000 \cdot f}{V}, \quad (\text{А.1})$$

где  $m$  – масса навески вещества, г;

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

$V$  – вместимость мерной колбы,  $\text{см}^3$ .

Расчет погрешности приготовления аттестованных растворов,  $\Delta$ ,  $\text{мг/см}^3$  выполняют по формуле

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

где  $\Delta_{\mu}$  – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения  $\mu$ , %;

$\mu$  – массовая доля основного вещества гербицида, приписанная реактиву, %;

$\Delta_m$  – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

$\Delta_V$  – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения,  $\text{см}^3$ .

Погрешность приготовления аттестованных растворов при массовой доле основного вещества в используемых препаратах не менее 97 % равна:

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

## А.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях. Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

## А.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее года.

### **А.9 Требования к маркировке**

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины массовой концентрации гербицида в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

### **А.10 Условия хранения**

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

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу  
окружающей среды**

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

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

Факс: (8632) 22-44-70  
Телефон (8632) 22-66-68  
E-mail ghi@aanet.ru

**СВИДЕТЕЛЬСТВО**

об аттестации методики выполнения измерений № 67.24-2010

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

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

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

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

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

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

| Герби-<br>цид           | Диапазон<br>измерений<br>массовых<br>концентра-<br>ций<br><br>$X$ , мг/дм <sup>3</sup> | Показатель по-<br>вторяемости<br>(среднеквадра-<br>тическое откло-<br>нение повторя-<br>емости)<br>$\sigma_r$ , мг/дм <sup>3</sup> | Показатель вос-<br>производимости<br>(среднеквадрати-<br>ческое отклоне-<br>ние воспроизво-<br>димости)<br>$\sigma_R$ , мг/дм <sup>3</sup> | Показатель<br>правильности<br>(границы си-<br>стематической<br>погрешности)<br><br>$\pm \Delta_c$ , мг/дм <sup>3</sup> | Показатель<br>точности<br>(границы погрешно-<br>сти)<br><br>$\pm \Delta$ , мг/дм <sup>3</sup> |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Дала-<br>пон-<br>натрий | От 0,02 до<br>1,00 включ.                                                              | $0,001+0,08 \cdot X$                                                                                                               | $0,001+0,12 \cdot X$                                                                                                                       | $0,001+0,10 \cdot X$                                                                                                   | $0,003+0,24 \cdot X$                                                                          |
| ТХАН                    | От 0,02 до<br>1,00 включ.                                                              | $0,001+0,09 \cdot X$                                                                                                               | $0,002+0,13 \cdot X$                                                                                                                       | $0,002+0,10 \cdot X$                                                                                                   | $0,005+0,26 \cdot X$                                                                          |

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

| Гербицид       | Диапазон измерений массовых концентраций $X$ , мг/дм <sup>3</sup> | Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) $r$ , мг/дм <sup>3</sup> | Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) $R$ , мг/дм <sup>3</sup> |
|----------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Далапон-натрий | От 0,02 до 1,00 включ.                                            | $0,003 + 0,22 \cdot X$                                                                        | $0,003 + 0,33 \cdot X$                                                             |
| ТХАН           | От 0,02 до 1,00 включ.                                            | $0,003 + 0,25 \cdot X$                                                                        | $0,006 + 0,36 \cdot X$                                                             |

2 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

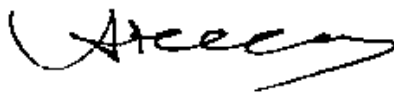
Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.413-2011.

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

Дата выдачи свидетельства 7.05.2010.

Директор

А.М.



Никаноров

Главный метролог

А.А. Назарова