
МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.24.484–
2012**

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФЕНМЕДИФАМА В ВОДАХ
Методика измерений газохроматографическим методом**

Ростов-на-Дону
2012

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИК Л.В. Боева, канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН с НПО «Тайфун» 09.02.2012
и УМЗА Росгидромета 02.04.2012

4 УТВЕРЖДЕН заместителем Руководителя Росгидромета 03.02.2012

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики измерений № 484.01.00175–2011 от 27.06.2011

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.484–2012 от 20.04.2012

7 ВЗАМЕН РД 52.24.484-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенмедифама в поверхностных водах суши газохроматографическим методом»

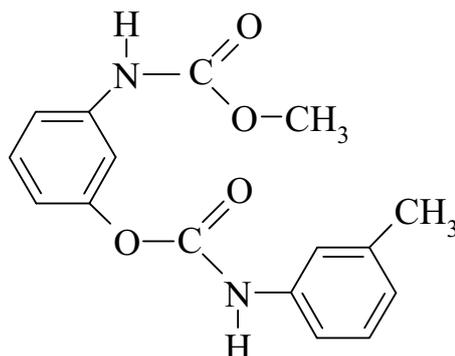
Содержание

| | |
|---|----|
| 1 Область применения | 1 |
| 2 Нормативные ссылки | 1 |
| 3 Требования к показателям точности измерений | 2 |
| 4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам | 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 | 7 |
| 8 Требования к условиям измерений | 7 |
| 9 Подготовка к выполнению измерений, в том числе отбор проб | 7 |
| 9.1 Отбор и хранение проб | 7 |
| 9.2 Приготовление растворов и реактивов | 8 |
| 9.3 Приготовление фильтра для очистки воздуха | 8 |
| 9.4 Подготовка набивной колонки | 8 |
| 9.5 Подготовка хроматографа | 9 |
| 9.6 Приготовление градуировочных растворов фенмедифама | 10 |
| 10 Порядок выполнения измерений | 11 |
| 10.1 Выполнение холостого опыта | 11 |
| 10.2 Предварительная очистка проб воды гексаном | 11 |
| 10.3 Извлечение из воды фенмедифама | 12 |
| 10.4 Концентрирование экстракта | 12 |
| 10.5 Хроматографирование | 13 |
| 10.6 Определение коэффициента учета потерь фенмедифама | 14 |
| 10.7 Мешающие влияния и их устранение | 14 |
| 11 Обработка результатов измерений | 15 |
| 12 Оформление результатов измерений | 15 |
| 13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории | 16 |
| 13.1 Общие положения | 16 |
| 13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок | 16 |
| 14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости | 17 |

Введение

Гербицид фенмедифам (бетанал, буретан, бурефен, кемифам, пистол) широко применяется в агрохимической практике для борьбы с сорными растениями, что обуславливает поступление этого гербицида в водные объекты с ливневым стоком с сельхозугодий и через атмосферу.

Химическое название фенмедифама – 3-[(метоксикарбонил)амино]-фенил-(3-метилфенил)карбамат, структурная формула



Из-за значительных объемов применения фенмедифам включен в приоритетный перечень пестицидов, подлежащих контролю в поверхностных водах.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) фенмедифама для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения – 2 мг/дм³, в воде водоемов (ГН 1.2.2701-10) - 0,05 мг/дм³; для водных объектов рыбохозяйственного назначения ПДК равна 0,0001 мг/дм³.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ФЕНМЕДИФАМА В ВОДАХ Методика измерений газохроматографическим методом

Дата введения – 2012–06–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации фенмедифама в пробах поверхностных вод суши в диапазоне от 10 до 300 мкг/дм³ включительно газохроматографическим методом.

1.2 Допускается выполнение измерений в пробах с массовой концентрацией фенмедифама, превышающей верхний предел указанного в 1.1 диапазона, при разбавлении экстракта в соответствии с 10.5.

1.3 Настоящий руководящий документ предназначен для применения 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 1.2.2701-10 «Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды»

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

Примечание – Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий выполнения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

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

| Диапазон измерений массовых концентраций фенмедифама X , мкг/дм ³ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³ | Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³ | Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³ |
|--|---|---|---|---|
| От 10 до 300 включ. | $0,4+0,08 \cdot X$ | $0,5+0,10 \cdot X$ | $0,4+0,07 \cdot X$ | $1,0+0,20 \cdot X$ |

При выполнении измерений массовой концентрации фенмедифама свыше 300 мкг/дм³ при соответствующем разбавлении экстракта погрешность измерения не превышает значений, рассчитанных по приведенной в таблице 1 зависимости. Предел обнаружения фенмедифама составляет 4 мкг/дм³.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлению результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Хроматограф газовый Кристалл 2000 М, Хроматэк-Кристалл 5000.2, Цвет -550, Цвет-800 или другой с термоионным или термоаэрозольным детектором.

4.1.2 Весы высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более 0,0002 г.

4.1.3 Весы среднего (III) класса точности по ГОСТ 53228-2008, максимальная нагрузка не более 500 г, дискретность отсчета 0,001 г.

4.1.4 Термометр любого типа по ГОСТ 29224-91 с диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С и ценой деления 1 °С.

4.1.5 Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-833-106-90 – 2 шт.

4.1.6 Государственный стандартный образец (ГСО) состава пестицида фенмедифама ГСО 7512-98, массовая доля основного вещества не менее 99 %.

4.1.7 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 1 шт., 50 см³ – 1 шт.

4.1.8 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или пробирки градуированные исполнения 2 с ценой деления 0,1 см³ по ГОСТ 1770-74 с притертыми стеклянными пробками вместимостью 10 см³ – 6 шт.

4.1.9 Пробирки градуированные исполнения 2 с ценой деления 0,1 см³ по ГОСТ 1770-74 с притертыми стеклянными пробками вместимостью 5 см³ – 5 шт.

4.1.10 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1,2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см³ – 4 шт., 2 см³ – 2 шт., 5 см³ – 1 шт.

4.1.11 Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 5 см³ – 1 шт.

4.1.12 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см³ – 2 шт., 50 см³ – 2 шт., 500 см³ – 2 шт.

4.1.13 Колбы Кн исполнения 1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 с притертыми стеклянными пробками вместимостью: 100 см³ – 10 шт., 1000 см³ – 1 шт.

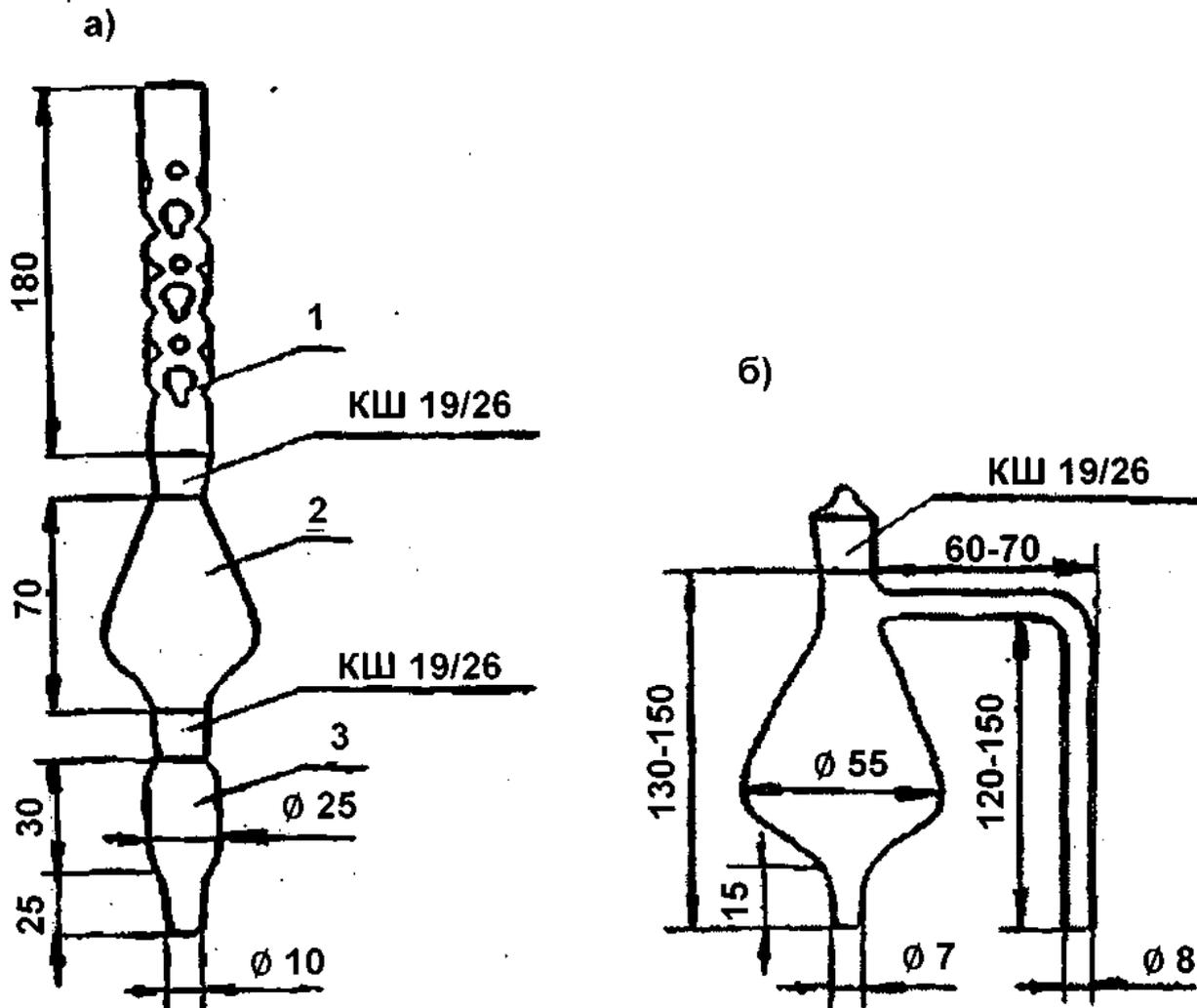
4.1.14 Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 см³ – 4 шт.

4.1.15 Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 1 шт., 56 мм – 6 шт., 75 мм – 1 шт.

4.1.16 Стаканы, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 4 шт.; 600 или 1000 см³ – 5 шт.

4.1.17 Колонка газохроматографическая стеклянная с внутренним диаметром 3 мм и длиной 1 м.

4.1.18 Устройство для концентрирования экстрактов (аппарат Кудерна-Даниша, см. рисунок 1а) – 6 шт., или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 см³ (см. рисунок 1б) – 6 шт., или испаритель ротационный ИР-1М по ТУ 25-11-917 – 1 шт.



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

Рисунок 1 – Устройства для концентрирования экстрактов

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

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

4.1.21 Установка из стекла группы ТС для перегонки растворителей (круглодонная колба типа К-1 с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 1000 см³, дефлегматор длиной не менее 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 длиной не менее 400 мм, алонж типа АИ с взаимозаменяемым

конусом муфты 14/23) по ГОСТ 25336-82; термометр лабораторный стеклянный 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.

4.1.22 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-14/8 – 1 шт., СН-85/15- 2 шт.

4.1.23 Чашки выпарительные № 4 или 5 по ГОСТ 9147-80 – 2 шт.

4.1.24 Пипетки Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 2 шт.

4.1.25 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 4 или 5 мм – 4 шт.

4.1.26 Ложки фарфоровые по ГОСТ 9147-80 № 1 и 2.

4.1.27 Посуда стеклянная для отбора проб и хранения растворов и реактивов вместимостью 25, 50, 500, 1000 см³.

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

4.1.29 Воздушный компрессор любого типа для питания детектора газового хроматографа или воздух газообразный по ГОСТ 9-010-80.

4.1.30 Микрокомпрессор аквариумный любого типа.

4.1.31 Насос вакуумный любого типа.

4.1.32 Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа.

4.1.33 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.34 Баня водяная любого типа.

4.1.35 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

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 Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125 - 0,16 мм или 0,16 - 0,20 мм) с 5 % нанесенной не подвижной фазы EGSP-Z или OV-210.

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

4.2.3 Ацетон особой чистоты ОСЧ 9-5 по ТУ 2633-039-44493179-00.

4.2.4 Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат) по ГОСТ 22300-76, ч.

4.2.5 Калий углекислый по ГОСТ 4332-76, ч.д.а.

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

4.2.7 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.

4.2.8 Универсальная индикаторная бумага рН 1-12 по ТУ 6-09-1181-76.

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

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

4.2.11 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.12 Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

4.2.13 Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

4.2.14 Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5 или 6 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 газохроматографическим методом основано на извлечении фенмедифама из предварительно очищенной гексаном пробы воды экстракцией этилацетатом и количественном его определении с азотселективным (термоионным или термоаэрозольным) детектором.

Идентификацию фенмедифама осуществляют по времени его удерживания; расчёт концентрации проводят по соотношению высот или площадей хроматографических пиков на хроматограммах градуировочных образцов и экстрактов пробы воды.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации фенмедифама 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 ко 2-му, 3-му, 4-му 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. Оператор, выполняющий измерения, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с фенмедифамом.

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

6.6 Градуировочные растворы и 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 3 лет, владеющие техникой газохроматографического анализа и освоившие методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20 ± 5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220 ± 10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50 ± 1) Гц.

9 Подготовка к выполнению измерений, в том числе отбор проб

9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации фенмедифама 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 батометра пробу без фильтрования переносят в стеклянные бутыли вместимостью 0,5–1,0 дм³ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой или алюминиевой фольгой корковыми или полиэтиленовыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается.

Пробы воды, предназначенные для определения в них фенмедифама, можно хранить не более 5 сут. при температуре от 5 °С до 7 °С. Перед проведением анализа пробы в этом случае подогревают до комнатной температуры.

Осушенные безводным сульфатом натрия этилацетатные экстракты в стеклянной посуде с притёртыми пробками могут храниться при температуре от 5 °С до 7 °С не более 10 сут.

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Сульфат натрия безводный

Перед использованием сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при температуре 400 °С в течение 8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в колбе с притертой пробкой в эксикаторе.

9.2.2 Соляная кислота, водный раствор 1:1

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

9.2.3 Этилацетат, очищенный

Этилацетат перед использованием сушат в течение нескольких дней над карбонатом калия (поташом), затем фильтруют через слой медицинской ваты в колбу для перегонки и перегоняют, отбирая фракцию, кипящую в диапазоне температур от 76,5 °С до 77,5 °С. Хранят в плотно закрытой склянке.

9.3 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 отрезки 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 отрезка примерно на 3-4 см. После этого входной отрезок склянки соединяют с аквариумным микрокомпрессором, а на выходной отрезок 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.

9.4 Подготовка набивной колонки

Стеклянную газохроматографическую колонку внутренним диаметром 3 мм и длиной 1 м промывают последовательно ацетоном и гексаном, сушат при температуре от 110 °С до 120 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой EGSP-Z или OV-210.

Для заполнения газохроматографической 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 концом при постоянно работающем насосе, следя за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку от 35 до 45 см³/мин, выдерживают колонку при температуре от 60 °С до 70 °С в течение 30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2 – 3 град/мин до 230 °С в случае использования неподвижной фазы EGSP-Z или до 260 °С в случае использования неподвижной фазы OV-210 и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8 ч.

9.5 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования колонки её подсоединяют к детектору, устанавливают расход газа-носителя (азота) через колонку от 30 до 40 см³/мин и проверяют герметичность соединений.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. После выхода прибора на рабочий режим вводят несколько раз по 5 мм³ градуировочного образца фенмедифама № 3 или № 4 и проверяют эффективность работы колонки.

Примечание: вместо набивной колонки может быть использована капиллярная кварцевая колонка DB-210 или аналогичная другой марки длиной 25-30 м, диаметром 0,32 мм с толщиной фазы 0,25-0,50 мкм. Кондиционирование капиллярной колонки осуществляется в соответствии с её паспортом.

Условия хроматографирования следует устанавливать свои для каждого конкретного хроматографа и колонки, исходя из приведенных ниже рекомендаций:

- температура испарителя..... от 220 °С до 230 °С;
- температура колонкиот 200 °С до 220 °С
(при необходимости может использоваться программирование температуры в диапазоне от 100 °С до 220 °С);
- температура детектора и солевого источника, а также расход азота на поддув детектора и соотношение расходов водорода и воздуха – в соответствии с руководством по эксплуатации используемого детектора;

- расход азота через набивную колонку..... от 30 до 40 см³/мин;
- рабочий предел измерений на усилителе в зависимости от определяемых концентраций;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца)
.....240 мм/ч.

9.6 Приготовление градуировочных растворов фенмедифама

9.6.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО, содержащего чистый реактив с массовой долей фенмедифама не менее 99 %. Для приготовления градуировочного раствора № 1 на весах высокого класса точности взвешивают $(0,0250 \pm 0,0005)$ г фенмедифама. Навеску количественно переносят в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 25 см³, растворяют примерно в 20 см³ ацетона. Спустя 2 ч после растворения навески доводят объём раствора до метки на колбе ацетоном и перемешивают. Полученному раствору приписывают концентрацию фенмедифама 1000 мкг/см³.

Раствор хранят в герметично закрытой склянке в холодильнике не более 6 мес.

9.6.2 Для приготовления градуировочного раствора № 2 отбирают пипеткой с одной отметкой 5,0 см³ градуировочного раствора № 1, помещают его в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят объём раствора в колбе до метки ацетоном и перемешивают. Полученному раствору приписывают концентрацию фенмедифама 100 мкг/см³.

Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

9.6.3 Границы погрешности приготовления градуировочных растворов фенмедифама не превышают ± 2 %.

9.7 Приготовление градуировочных образцов

Градуировочные образцы фенмедифама готовят в мерных колбах с притертыми пробками вместимостью 10 см³, отмеривая градуированными пипетками вместимостью 1 и 2 см³ указанные в таблице 2 объёмы градуировочных растворов соответствующих концентраций и помещая их в колбу. Объём раствора в мерной колбе доводят до метки ацетоном. Приписываемое градуировочному образцу значение массовой концентрации фенмедифама также приведено в таблице 2. Градуировочные образцы хранят в холодильнике в плотно закрытых склянках не более 1 мес.

Примечание - при отсутствии мерных колб вместимостью 10 см³ допускается использовать для приготовления градуировочных образцов градуированные пробирки вместимостью 10 см³.

Таблица 2 – Схема приготовления градуировочных образцов

| Номер градуировочного образца | Концентрация градуировочного раствора, используемого для приготовления градуировочного образца, мкг/см ³ | Объем градуировочного раствора, вносимый в мерную колбу, см ³ | Массовая концентрация феноксида в градуировочном образце, мкг/см ³ |
|-------------------------------|---|--|---|
| 1 | 100 | 0,5 | 5,0 |
| 2 | 100 | 1,0 | 10 |
| 3 | 100 | 2,0 | 20 |
| 4 | 1000 | 0,5 | 50 |
| 5 | 1000 | 1,0 | 100 |
| 6 | 1000 | 1,5 | 150 |

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Выполнение холостого опыта

Холостой опыт проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты применяемых реактивов, материалов и посуды.

Для выполнения холостого опыта берут 500 см³ дистиллированной воды и анализируют её согласно 10.2 – 10.5.

Если на хроматограмме холостого опыта имеется пик с временем удерживания феноксида, то устанавливают, какой из реактивов или материалов загрязнен, и проводят его очистку или заменяют этим же реактивом или материалом, но из другой партии.

10.2 Предварительная очистка проб воды гексаном

Отмеривают мерным цилиндром 500 см³ нефилтрованной пробы природной воды, помещают её в делительную воронку и подкисляют раствором соляной кислоты (см. 9.2.2) до pH 3 по универсальной индикаторной бумаге. Затем в делительную воронку вносят 15 см³ гексана и встряхивают её в течение 3 мин.

После экстракции содержимому воронки дают расслоиться в течение 15–30 мин. Водную фазу переносят в стакан вместимостью 600 или 1000 см³, а гексановый экстракт отбрасывают. В очищенную гексаном пробу воды в стакане добавляют порциями в 3-4 приема 50 г безводного сульфата натрия и перемешивают до его полного растворения. Делительную воронку ополаскивают дважды по 10 см³ ацетоном и, после растворения сульфата натрия, возвращают пробу воды в делительную воронку.

10.3 Извлечение из воды фенмедифама

В делительную воронку вносят 50 см³ этилацетата и интенсивно экстрагируют пробу в течение 5 мин. Дают смеси в делительной воронке расслоиться в течение 15–30 мин.

Затем водную фазу переносят в стакан, а этилацетатный экстракт – в колбу с притёртой пробкой вместимостью 100 см³ (объём получаемого при этом экстракта составляет от 25 до 30 см³). Пробу воды вновь возвращают в делительную воронку и экстрагируют ещё раз 15 см³ этилацетата. После расслоения фаз пробу воды отбрасывают, а этилацетатный экстракт объединяют с первым экстрактом.

В колбу с объединённым этилацетатным экстрактом при непрерывном помешивании добавляют безводный сульфат натрия в количестве от 2 до 5 г (в зависимости от степени эмульгированности экстракта) и затем фильтруют экстракт через слой безводного сульфата натрия (примерно, 2–3 г), помещённого в воронку на подложку из обезжиренной ваты и предварительно смоченного этилацетатом до появления первой капли. Вату для обезжиривания промывают гексаном, а затем высушивают и хранят в плотно закрытом бьюксе.

Делительную воронку ополаскивают внутри 5 см³ этилацетата, переносят эту порцию этилацетата из делительной воронки в колбу, в которой был объединённый экстракт, обмывают ею стенки колбы и находящийся в колбе сульфат натрия и также фильтруют через слой сульфата натрия в воронке. Колбу и находящийся в ней сульфат натрия ещё раз ополаскивают 5 см³ этилацетата, который затем фильтруют через ту же воронку с сульфатом натрия.

Весь фильтрат (экстракт и промывные порции этилацетата) собирают в аппарат Кудерна-Даниша для упаривания, либо в колбу с притёртой пробкой вместимостью 100 см³, если его необходимо оставить на хранение. Хранят экстракт в холодильнике при температуре от 5 °С до 7 °С не более 10 дней. После хранения содержимое колбы переносят в аппарат Кудерна-Даниша, обмывают колбу 5 см³ этилацетата, промывную порцию этилацетата также переносят в аппарат Кудерна-Даниша.

10.4 Концентрирование экстракта

К аппарату Кудерна-Даниша, содержащему полученный по 10.3 экстракт, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре от 96 °С до 98 °С так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось

(при необходимости – защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном).

Экстракт упаривают в этих условиях до объема, примерно, $0,5 \text{ см}^3$. Удаление растворителя длится от 30 до 40 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе. Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают 3 см^3 этилацетата и отсоединяют пробирку с концентратом. После отсоединения пробирки её содержимое упаривают досуха струей азота или очищенного воздуха.

Сухой остаток растворяют в ацетоне, приливая последний в пробирку аппарата Кудерна-Даниша по её стенкам, обмывая их. Объем ацетонового раствора сухого остатка доводят до $1,0 \text{ см}^3$ добавлением по каплям ацетона или подпариванием струей азота или воздуха.

Вместо аппарата Кудерна-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом на водяной бане с температурой около $80 \text{ }^\circ\text{C}$ под струей воздуха или азота или с помощью ротационного испарителя (температура бани около $50 \text{ }^\circ\text{C}$).

10.5 Хроматографирование

В испаритель хроматографа вводят 5 мм^3 градуировочного образца фенмедифама № 3, 4 или 5 и записывают хроматограмму. Устанавливают время удерживания фенмедифама по результатам трех хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом измерений после выхода хроматографа на рабочий режим. Время удерживания фенмедифама в зависимости от условий хроматографирования составляет от 7 до 9 мин.

Затем в испаритель хроматографа три раза вводят аликвоту (5 мм^3) ацетонового раствора пробы (см. 10.4). Фенмедифам идентифицируют, сравнивая время его удерживания на хроматограмме градуировочного образца и пробы. Объемы вводимых в хроматограф аликвот градуировочного образца и пробы должны быть одинаковы.

Для выполнения количественных расчетов массовой концентрации фенмедифама в качестве градуировочного образца следует из приведенных в таблице 2 выбирать такой градуировочный образец, высота пика фенмедифама на хроматограмме которого наиболее близка к высоте его пика на хроматограмме пробы.

Если концентрация фенмедифама в ацетоновом концентрате пробы превышает его концентрацию в образце № 6, то отбирают пипеткой или микрошприцем аликвоту концентрата, помещают ее в пробирку вместимостью 5 см^3 , добавляют ацетон до объема $1,0$ или $2,0 \text{ см}^3$, перемешивают и повторяют измерение. Аликвоту пробы для разбавления следует выбирать так, чтобы концентрация фенмедифама

в разбавленном растворе была выше концентрации в образце № 4, но ниже концентрации в образце № 6.

10.6 Определение коэффициента учета потерь фенмедифама

В процессе анализа проб воды происходит некоторая потеря фенмедифама. Во избежание получения заниженных результатов в формулу, по которой рассчитывают массовую концентрацию фенмедифама, введен коэффициент b , учитывающий эти потери. Величина потерь, главным образом, зависит от вида устройств, применяемых для концентрирования экстрактов, и типа анализируемой воды.

Для определения коэффициента b в две делительные воронки вносят по 500 см^3 природной воды определенного типа. В одну из проб пипеткой вносят $1,0 \text{ см}^3$ раствора градуировочного образца № 2 или № 3 и содержимое делительной воронки перемешивают. Затем обе пробы анализируют согласно 10.2 – 10.5, применяя то устройство для концентрирования экстрактов, которое обычно применяется в данной лаборатории.

Пробы воды, как с добавками, так и без добавок, анализируют в 3-х повторностях. Рассчитывают коэффициент b по формуле

$$b = \frac{C_d}{X' - X}, \quad (1)$$

где C_d – массовая концентрация добавки фенмедифама к пробе воды, мкг/дм^3 ;

X' – массовая концентрация фенмедифама в пробе воды с добавкой (среднее арифметическое из трех измерений), мкг/дм^3 ;

X – массовая концентрация фенмедифама в пробе воды без добавки (среднее арифметическое из трех измерений), мкг/дм^3 .

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

Определение коэффициента учета потерь проводят для каждого типа воды, анализируемой в лаборатории.

Ориентировочная величина коэффициента b , полученная при метрологической аттестации методики, составляет 1,15.

10.7 Мешающие влияния и их устранение

Предварительная обработка проб воды гексаном и применение полярных неподвижных фаз EGSP-Z и OV-210 при хроматографировании проб позволяет осуществлять достаточно надёжное отделение хроматографического пика фенмедифама от хроматографических пиков переходящих в гексан компонентов природных вод и ряда пестицидов, в том числе пропазина, атразина, симазина, прометрина, диметоата.

11 Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию фенмедифама в анализируемой пробе воды X , мкг/дм³, рассчитывают по формулам

$$X = \frac{C_{\text{ст}} \cdot S_x \cdot V_1 \cdot b}{S_{\text{ст}} \cdot V_2} \cdot \eta \quad (2)$$

$$\text{или} \quad X = \frac{C_{\text{ст}} \cdot h_x \cdot V_1 \cdot b}{h_{\text{ст}} \cdot V_2} \cdot \eta, \quad (3)$$

где $C_{\text{ст}}$ – массовая концентрация фенмедифама в градуировочном образце, мкг/см³;

$S_x(h_x)$ – площадь (высота) пика фенмедифама на хроматограмме пробы,

V_1 – объём ацетонового раствора сухого остатка пробы, см³;

$S_{\text{ст}}(h_{\text{ст}})$ – площадь (высота) пика фенмедифама на хроматограмме градуировочного образца;

V_2 – объём пробы воды, взятый для анализа, дм³;

b – коэффициент, учитывающий потери фенмедифама в процессе анализа;

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

12 Оформление результатов измерений

12.1 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 $\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации фенмедифама, мкг/дм³ (см. таблицу 1).

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

12.2 Допустимо представлять результат в виде

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

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

12.3 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 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K . Для выполнения контроля измеряют концентрацию фенмедифама в рабочей пробе без добавки и в пробе с известной добавкой. Добавка к пробе должна составлять не более 100 % от концентрации фенмедифама в пробе. При отсутствии фенмедифама в пробе добавка должна быть равна удвоенной минимально определяемой концентрации. Пробу с добавкой анализируют одновременно с рабочими пробами.

13.2.2 Результат контрольной процедуры K_k , мкг/дм³, рассчитывают по формуле

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

13.2.3 Норматив контроля погрешности K , мкг/дм³ рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 - (\Delta_{лх})^2}, \quad (7)$$

где $\Delta_{\text{ЛХ}'}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации фенмедифама в пробе с добавкой, мкг/дм³;

$\Delta_{\text{ЛХ}}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации фенмедифама в рабочей пробе, мкг/дм³.

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

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

$$R = 2,77 \cdot \sigma_{\text{R}}. \quad (9)$$

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.

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии
и мониторингу окружающей среды

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ 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 измерений № 484.01.00175-2011

Методика измерений массовой концентрации фенмедифама в водах газохроматографическим методом,

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону, 344090

и регламентированная РД 52.24.484-2012 Массовая концентрация фенмедифама в водах. Методика измерений газохроматографическим методом (22 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

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

Таблица 1 – Диапазон измерений массовой концентрации фенмедифама, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности $P=0,95$

| Диапазон измерений массовых концентраций фенмедифама X , мкг/дм ³ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³ | Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм ³ | Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм ³ |
|---|--|--|--|--|
| От 10 до 300 включ. | $0,4+0,08 \cdot X$ | $0,5+0,10 \cdot X$ | $0,4+0,07 \cdot X$ | $1,0+0,20 \cdot X$ |

Таблица 2 – Диапазон измерений массовой концентрации фенмедифама, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности $P=0,95$

| Диапазон измерений массовой концентрации фенмедифама X , мкг/дм ³ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , мкг/дм ³ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , мкг/дм ³ |
|--|---|---|
| От 10 до 300 включ. | $1,1+0,22 \cdot X$ | $1,4+0,28 \cdot X$ |

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 52.24.484-2012.

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

Дата выдачи свидетельства 27.06.2011.

Директор



А.М. Никаноров

Главный метролог

А.А. Назарова