

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

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

Ростов-на-Дону
1995

РД 52.24.410-95

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Гидрохимическим институтом

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.Я. Винников, канд. хим. наук (руководитель разработки); Г.И.Ганин, канд. хим. наук; Е.В. Федорова, ведущий инженер

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Начальником ГУЭМЗ Росгидромета Цатуровым Ю.С. 17.04.95 г.

4 ОДОБРЕН Секцией по методам химического и радиологического мониторинга природной среды ЦКПМ Росгидромета 11.04.95 г., протокол N 2

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано Гидрохимическим институтом в 1995 г. N 63

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН в 1995 г. N 410

7 ВЗАМЕН РД 52.24.63-88

Введение

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

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

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

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

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

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

Дата введения 01.07.95 г.

1 Назначение и область применения методики

Настоящий руководящий документ устанавливает газохроматографическую методику выполнения измерений массовой концентрации пропазина, атразина, симазина, прометрина в пробах поверхностных вод суши в диапазоне 0,50-30,0 мкг/дм³ для пропазина и 1,00-40,0 мкг/дм³ для атразина, симазина и прометрина. При анализе проб воды с массовой концентрацией определяемых гербицидов, превышающей верхний предел указанных выше соответствующих диапазонов, необходимо разбавление экстракта, подлежащего хроматографированию.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности

В соответствии с ГОСТ 27384 нормы погрешности при выполнении измерений пропазина, атразина, симазина и прометрина составляют 50 % в диапазоне их концентраций от 1 до 10 мкг/дм³ и 25 % в диапазоне концентраций свыше 10 до 100 мкг/дм³.

Установленные для настоящей методики значения погрешностей приведены в таблице 2.

При выполнении измерений массовой концентрации гербицидов свыше 30,0 мкг/дм³ для пропазина и свыше 40,0 мкг/дм³ для атразина, симазина и прометрина погрешности выполнения измерений для соответствующих гербицидов не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 2 зависимостям.

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

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

3 Метод измерения

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

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

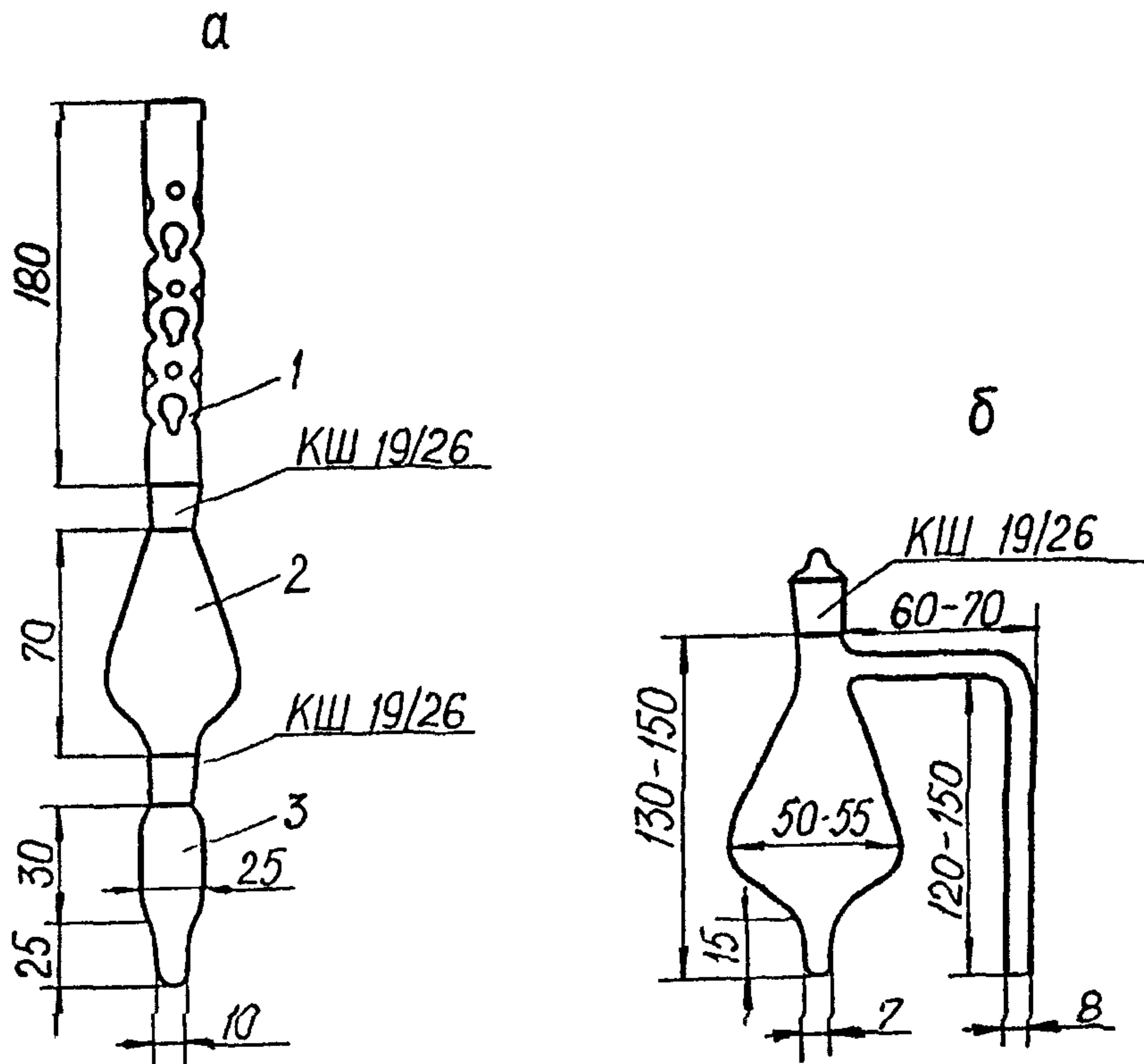
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Хроматограф газовый типа Цвет-550 или другого типа, снабжённый термоионным или термоаэрозольным детектором - 1

4.1.2 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104 или другого типа, равноценные по точности - 1

4.1.3	Весы технические лабораторные 4 класса точности с пределом взвешивания 200 г	- 1
4.1.4	Микрошприц МШ-10М, ТУ 2-833-106	- 1
4.1.5	Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа	- 1
4.1.6	Шкаф сушильный любого типа	- 1
4.1.7	Микрокомпрессор аквариумный любого типа	- 1
4.1.8	Насос вакуумный ВН-494 или аналогичного типа	- 1
4.1.9	Центрифуга настольная ОПн-3 с ротором-крестовиной или аналогичного типа со скоростью вращения до 3000 об/мин	- 1
4.1.10	Плитка электрическая с регулируемым нагревом	- 1
4.1.11	Баня водяная любого типа	- 1
4.1.12	Испаритель ротационный ИР-1М, ТУ 25-11-917, или аппарат для концентрирования экстрактов (аппарат Кудерна-Даниша, см. рисунок 1а), или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 см ³ , (см. рисунок 1б)	- 1 - 6 - 6
4.1.13	Генератор водорода типа СГС-2, ТУ 6-091-1.550.004 или см. 4.2.12	- 1
4.1.14	Колонка хроматографическая стеклянная длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм	- 1
4.1.15	Колбы мерные, ГОСТ 1770, вместимостью:	
	25 см ³	- 4
	50 см ³	- 4
	100 см ³	- 4
4.1.16	Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности, ГОСТ 29227, вместимостью:	
	1 см ³	- 5
	2 см ³	- 5
	5 см ³	- 5
4.1.17	Цилиндры мерные, ГОСТ 1770, вместимостью:	
	10 см ³	- 2
	25 см ³	- 2
	500 см ³	- 1
4.1.18	Пробирки градуированные с притёртыми пробками исполнения 2, ГОСТ 1770, вместимостью 10 см ³ с ценой деления 0,1 см ³	-12



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

Рисунок 1 - Устройства для концентрирования экстрактов

4.1.19 Колбы конические с притёртыми пробками, ГОСТ 25336, вместимостью	50 см ³	- 6
4.1.20 Пробирки стеклянные центрифужные вместимостью 10 см ³ (входят в комплект центрифуг)		- 6
4.1.21 Воронки делительные, ГОСТ 25336, вместимостью	0,5-1,0 дм ³	-12
4.1.22 Химические стаканы, ГОСТ 25336, вместимостью	0,5-1,0 дм ³	- 6
4.1.23 Воронки лабораторные, ГОСТ 25336, диаметром 40 мм		- 6
4.1.24 Стеклянный бюкс или стаканчик для взвешивания с притёртой крышкой вместимостью 50 см ³ , ГОСТ 25336		- 1
4.1.25 Эксикатор, ГОСТ 25336		- 1
4.1.26 Склянка для очистки газов, СПТ, ГОСТ 25336		- 1

4.2 Реактивы и материалы

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

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

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

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

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

4.2.6 Хлороформ, ГОСТ 20015, очищенный, свежеперегнанный

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

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

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

4.2.10 Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181

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

- 4.2.12 Водород газообразный, ГОСТ 3022 - 1 баллон
или см. 4.1.13
- 4.2.13 Воздух газообразный, ГОСТ 9-010 - 1 баллон
- 4.2.14 Уголь активный БАУ, ГОСТ 6217
- 4.2.15 Стеклоткань или стекловата, ГОСТ 10146, промытая
ацетоном и н-гексаном
- 4.2.16 Вата медицинская, ГОСТ 5556, промытая н-гексаном
- 4.2.17 Вода дистиллированная, ГОСТ 6709

5 Отбор и хранение проб

Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 с помощью стеклянного батометра. Из батометра пробу без фильтрования переносят в стеклянные бутылки вместимостью 0,5-1,0 дм³ и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой или алюминиевой фольгой корковыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды, резиновых и полиэтиленовых пробок не допускается.

Пробы воды, предназначенные для определения в них триазиновых гербицидов хранению не подлежат. Первичную пробоподготовку (7.2, 7.3) производить не позднее, чем через 24 ч после отбора. Осушенные безводным сульфатом натрия экстракты (7.3) в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре 5-7 °С не более 4 сут.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Приготовление растворов и реактивов

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

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

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

6.1.2 Соляная кислота, водный раствор 1:1

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

6.1.3 Гидроксид натрия, водный раствор 1 моль/дм³

Растворяют 8 г гидроксида натрия в 200 см³ дистиллированной воды.

6.2 Приготовление стандартных растворов пропазина, атразина, симазина, прометрина

Стандартные растворы гербицидов готовят из стандартных образцов или препаратов гербицидов.

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

6.2.1 Основные стандартные растворы гербицидов

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

Для приготовления основного раствора гербицида концентрацией 100 мкг/см³ отвешивают на аналитических весах 0,005 г или 0,010 г этого гербицида, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 50 или 100 см³ (соответственно взятой навеске), растворяют в небольшом количестве ацетона и доводят объем до метки на колбе ацетоном спустя 2-3 ч после растворения гербицида. Полученному раствору приписывают концентрацию 100 мкг/см³.

Процедура приготовления основных растворов одинакова для всех гербицидов.

Растворы хранят в холодильнике не более 6 мес.

6.2.2 Промежуточные стандартные растворы гербицидов

Промежуточный раствор каждого гербицида концентрацией 10 мкг/см³ готовят из соответствующего основного раствора или стандартного образца (ГСО).

Для этого пипеткой вместимостью 5 см³ отбирают в мерную колбу вместимостью 25 или 50 см³ соответственно 2,5 или 5,0 см³ основного раствора или стандартного образца (ГСО) и доводят объём раствора до метки на колбе ацетоном. Полученному раствору приписывают концентрацию 10 мкг/см³.

Процедура приготовления промежуточных растворов одинакова для всех гербицидов.

Растворы хранят в холодильнике не более 3 мес.

6.2.3 Рабочие стандартные растворы смеси гербицидов

Растворы смеси гербицидов, дозируемые в хроматограф, готовят из промежуточных, а также из основных стандартных растворов или из стандартных образцов (ГСО) в градуированных пробирках с притёртой пробкой вместимостью 10 см³, отмеряя объёмы растворов, указанные в таблице 3, пипетками вместимостью 1 и 2 см³. До объёма 10 см³ смесь доводят ацетоном. Приписываемое каждому гербициду значение его концентрации в смеси указано в таблице 3.

Растворы хранят в холодильнике не более 1 мес.

6.3 Приготовление смеси неподвижных фаз

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

Таблица 3 - Рабочие стандартные растворы смеси триазиновых гербицидов

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

перемешивают, вращая бюкс.

6.4 Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную хроматографическую колонку внутренним диаметром

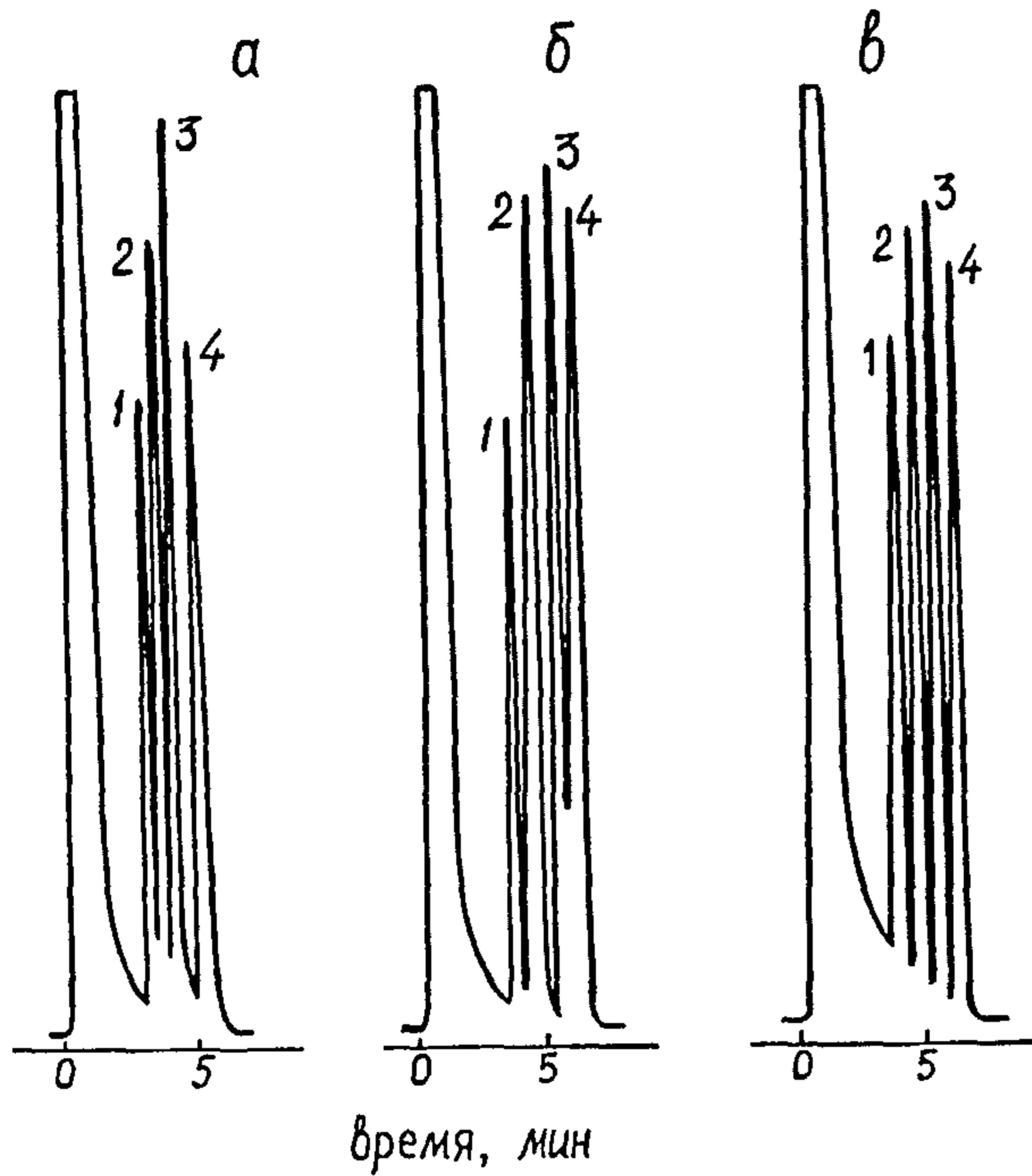
3 мм и длиной 2 м промывают последовательно ацетоном и н-гексаном, сушат при температуре 110-120 °С в сушильном шкафу и заполняют смесью носителей с неподвижными фазами апиезон L и карбовакс 20М (6.3).

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

Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку 35-45 см³/мин, выдерживают колонку при температуре 60-70 °С в течение 20-30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2-3 град/мин до 240 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8-10 ч.

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

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



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

Рисунок 2 - Хроматограммы стандартного раствора

6.5 Подготовка хроматографа

Подготовку любого хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования колонки её подсоединяют также и к детектору, устанавливают расход газа-носителя (азота) через колонку 35-45 см³/мин и проверяют герметичность соединений.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа (7.5). После выхода прибора на рабочий режимы вводят несколько раз по 4-5 мм³ рабочих стандартных растворов гербицидов (6.2.3) и проверяют эффективность разделения последних.

6.6 Приготовление фильтра для очистки воздуха

Используемый для упаривания экстрактов воздух (7.4.) необходимо очищать, пропуская через фильтр с активным углем. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов (4.1.26). Входной отросток склянки заполняют медицинской ватой и наполняют склянку активным углем. При этом выходную часть склянки наполняют активным углем так, чтобы его уровень не доходил до выходного отростка примерно на 2 см. Оставшуюся незаполненной углем выходную часть склянки заполняют медицинской ватой. После этого входной отросток склянки соединяют с аквариумным микрокомпрессором, а выходящий из выходного отростка очищенный воздух используют для упаривания экстрактов.

7 Выполнение измерений

7.1 Холостое измерение

Холостое измерение проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты реактивов и материалов, используемых в анализе. Для выполнения холостого определения берут 0,5 дм³ дистиллированной воды и обрабатывают её согласно 7.2-7.5.

Если на хроматограммах холостого опыта имеются пики, по

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

7.2 Предварительное экстрагирование проб воды н-гексаном

Нефильтрованную пробу природной воды объёмом $0,5 \text{ дм}^3$ помещают в делительную воронку и подкисляют раствором соляной кислоты (4.1.2) до рН 3 по универсальной индикаторной бумаге. Затем в делительную воронку вносят 20 см^3 н-гексана. Закрывают делительную воронку пробкой и встряхивают её в течение 3 мин.

После экстрагирования содержимому воронки дают расслоиться в течение 15-30 мин. Водную фазу переносят в чистый химический стакан, из которого её возвращают в делительную воронку после ополаскивания последней дважды ацетоном объёмами по $15-20 \text{ см}^3$, или переносят водную фазу в другую (чистую) делительную воронку. Гексановый экстракт отбрасывают.

7.3 Извлечение триазиновых гербицидов

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

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

В воронку на подложку из промытой н-гексаном и хлороформом ваты помещают 5-6 г очищенного безводного сульфата натрия (6.1.1). Промывают слой сульфата натрия 3-4 см³ хлороформа, отбрасывая проходящий через воронку хлороформ.

Через подготовленный таким образом слой сульфата натрия фильтруют отцентрифугированный экстракт. Центрифужную пробирку, в которой находился экстракт, обмывают изнутри дважды хлороформом объёмами по 1,5-2,0 см³. Промывные порции хлороформа фильтруют через тот же слой сульфата натрия, который затем промывают 2 см³ хлороформа.

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

7.4 Концентрирование экстракта

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

Экстракт упаривают в этих условиях до объема, примерно, 0,5 см³.

Удаление растворителя длится 20-30 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе. Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают 2-3 см³ хлороформа и отсоединяют пробирку с концентратом. После отсоединения пробирки её содержимое упаривают досуха струей азота или воздуха.

Сухой остаток растворяют в ацетоне, приливая последний в пробирку аппарата Кудерна-Даниша по её стенкам, обмывая их. Объем ацетонового раствора сухого остатка доводят до 1 см³ добавлением по каплям ацетона или подпариванием струей азота или воздуха. Аликвоту ацетонового раствора сухого остатка объемом 4-5 мм³ вводят

в хроматограф для определения триазиновых гербицидов.

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

Если фильтрат хлороформного экстракта собирали в колбу с притёртой пробкой (7.3), то после перенесения содержимого колбы в аппарат Кудерна-Даниша колбу ополаскивают дважды хлороформом объёмами по 3-4 см³, промывные порции хлороформа также помещают в аппарат Кудерна-Даниша и осуществляют концентрирование.

7.5 Хроматографирование

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

В испаритель хроматографа вводят 4-5 мм³ стандартного раствора смеси, содержащей пропазин, атразин, симазин, прометрин (6.2.3), и записывают хроматограмму. Устанавливают времена удерживания гербицидов по результатам 2-3 хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом определения после выхода хроматографа на рабочий режим.

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

Затем в испаритель хроматографа вводят аликвоту (4-5 мм³) ацетонового раствора пробы (5.4). Пропазин, атразин, симазин, прометрин идентифицируют, сравнивая их времена удерживания на хроматограмме стандартного раствора смеси гербицидов с временами удерживания соответствующих пиков на хроматограммах проб.

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

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

- температура детектора и солевого источника, расход азота на поддув детектора и соотношение расходов водорода и воздуха - в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого хроматографа;
- скорость диаграммной ленты - 240 мм³/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе - в зависимости от определяемых концентраций;
- объемы вводимых в хроматограф аликвот стандартного раствора и пробы должны быть одинаковы.

При хроматографировании проб следует стремиться к тому, чтобы концентрации определяемых гербицидов находилась в пределах аттестованных диапазонов концентраций (таблица 2). Если содержание гербицидов в пробе превышает верхний предел измеряемого по методике диапазона концентраций, то ацетоновый раствор сухого остатка (7.4) разбавляют ацетоном в соответствующее число раз.

7.6 Определение коэффициентов пересчёта

В процессе проведения операций анализа проб воды (7.2-7.4) происходит некоторая потеря определяемых гербицидов. Поэтому, во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают содержание того или иного гербицида, введен коэффициент пересчёта K , учитывающий эту потерю (8.1). Величина потерь гербицидов при их определении зависит, главным образом, от применяемого оборудования для концентрирования экстрактов и типа анализируемой природной воды.

Для определения коэффициентов пересчёта в две делительные воронки вносят по 0,5 дм³ природной воды данного типа. В одну из проб пипеткой добавляют 1 см³ стандартного раствора смеси гербицидов (4.2.3) и содержимое воронки перемешивают встряхиванием. Затем обе пробы анализируют по 7.2-7.5, применяя то оборудование для концентрирования экстрактов, которое используется данной лабораторией.

Пробы воды, как с добавками, так и без добавок, анализируют в 4-5 повторностях. Рассчитывают коэффициенты пересчёта каждого из

гербицидов по формуле, приведённой в 8.2. С пробами воды другого типа определение коэффициентов пересчёта повторяют.

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

7.7 Устранение мешающих влияний

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

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

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

8 Вычисление результатов измерений

8.1 Вычисление результатов измерений массовой концентрации триазиновых гербицидов

Расчёт содержания любого триазинового гербицида осуществляют по формуле

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

где C_x - массовая концентрация гербицида в анализируемой пробе, мкг/дм³;

C_{cm} - концентрация гербицида в стандартном растворе, мкг/см³;

- h_x - высота пика определяемого гербицида на хроматограмме пробы, мм;
 h_{cn} - высота пика определяемого гербицида на хроматограмме стандартного раствора, мм;
 V_1 - объём концентрата экстракта (7.4, 7.5), см³;
 V_2 - объём пробы воды, взятый для анализа, дм³;
К - коэффициент, учитывающий потери данного гербицида в процессе анализа.

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

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

$$C_x \pm \Delta, \text{ мкг/ дм}^3 \text{ (} P = 0,95 \text{),} \quad (2)$$

где Δ - характеристика погрешности определения для данной массовой концентрации конкретного соединения (таблица 2).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

8.2. Вычисление коэффициентов пересчёта

Коэффициент пересчёта (К) того или иного гербицида вычисляют по формуле (3):

$$K = \frac{C_d}{C_{np} - C} \quad (3)$$

где C_d - добавка данного гербицида к пробе воды, мкг/дм³;

C_{np} - концентрация данного гербицида в пробе воды с добавкой (среднее из 4-5 определений), мкг/дм³;

C - концентрация данного гербицида в пробе воды без добавки (среднее из 4-5 определений), мкг/дм³.

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

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

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

9 Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности проводят с использованием метода добавок. Периодичность контроля - не менее одной контрольной на 15-20 рабочих проб за период, в течение которого условия проведения анализа неизменны.

Для выполнения контроля измеряют концентрацию определяемого гербицида в пробе без добавки (C) и в пробе с известной добавкой (C_{np}). Добавка (C_d) к пробе должна составлять не более 100 % от содержания конкретного гербицида в пробе. При отсутствии гербицида в пробе добавка должна быть равна удвоенной минимально определяемой концентрации. Пробу с добавкой анализируют одновременно с рабочими пробами.

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

$$| C_{np} - C - C_d | \leq K_n \quad (5)$$

Норматив контроля (K_n) рассчитывают по формуле

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

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

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

При превышении норматива повторяют измерения с использованием другой пробы. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

10 Требования безопасности

10.1 При выполнении измерений массовой концентрации триазиновых гербицидов в пробах поверхностных вод суши соблюдают требования безопасности, установленные в "Правилах по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета", Л., Гидрометеиздат, 1983, или в "Типовой инструкции по технике безопасности для гидрохимических лабораторий служб Роскомвода", М., 1995.

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

10.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

10.4 Определение следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. Оператор, выполняющий определение, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с триазиновыми гербицидами.

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

11 Требования к квалификации операторов

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

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

12 Затраты времени на проведение анализа

Для проведения анализа серии из 6 проб воды требуется:

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

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**СВИДЕТЕЛЬСТВО N 63
об аттестации МВИ**

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

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

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

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.410-95.

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

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1988 г. и метрологической экспертизы материалов в 1995 г.

В результате аттестации МВИ установлено:

1. МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

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

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

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

3. Дата выдачи свидетельства март 1995 г.

Главный метролог ГУ ГХИ



А.А. Назарова