

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ  
ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРАТИОН-  
МЕТИЛА, КАРБОФОСА, ДИМЕТОАТА, ФОЗАЛОНА В  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ  
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Ростов-на-Дону

1995

## Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Гидрохимическим институтом

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

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

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

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано Гидрохимическим институтом в 1995 г. N 65

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН в 1995 г. N 411

7 ВВЕДЕН ВЗАМЕН РД 52.24.65-88

### Введение

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

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

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

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

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

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

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

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ****МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ  
ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРАТИОН-  
МЕТИЛА, КАРБОФОСА, ДИМЕТОАТА, ФОЗАЛОНА В  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ  
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Дата введения 01.07.95 г.

**1 Назначение и область применения методики**

Настоящий руководящий документ устанавливает газохроматографическую методику выполнения измерений массовой концентрации паратион-метила, карбофоса, диметоата, фозалона в пробах поверхностных вод суши в диапазоне 0,20-15,0 мкг/дм<sup>3</sup> для паратион-метила, 0,4 - 30,0 мкг/дм<sup>3</sup> для карбофоса, 0,50 -30,0 мкг/дм<sup>3</sup> для фозалона и 2,0 - 60,0 мкг/дм для диметоата. При анализе проб воды с массовой концентрацией определяемых пестицидов, превышающей верхний предел указанных выше соответствующих диапазонов, необходимо разбавление экстракта, подлежащего хроматографированию.

**2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения**

В соответствии с ГОСТ 27384 нормы погрешности при выполнении измерений паратион-метила и диметоата составляют 50 % в диапазоне концентраций 2-10 мкг/дм<sup>3</sup> и 25 % в диапазоне концентраций свыше 10 мкг/дм<sup>3</sup>; при определении карбофоса - 50 % в диапазоне концентраций 2 - 20 мкг/дм<sup>3</sup>, 25 % в диапазоне концентраций свыше 20 до 100 мкг/дм<sup>3</sup> и 15 % в диапазоне концентраций свыше 100 мкг/дм<sup>3</sup>; при измерении фозалона - минус 65, плюс 100 % в диапазоне концентраций 5-10 мкг/дм<sup>3</sup>, 50 % в диапазоне концентраций свыше 10 до 100 мкг/дм<sup>3</sup> и 15 % в диапазоне концентраций свыше 100 мкг/дм<sup>3</sup>.

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

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

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

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

Пестицид	Диапазон измеряемых концентраций, С, мкг/дм <sup>3</sup>	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм <sup>3</sup>		Характеристика погрешности, мкг/дм <sup>3</sup> , Δ
		случайной, $\sigma(\Delta)$	систематической Δ <sub>c</sub>	
Паратион-метил	0,20 - 15,00	0,03+0,09·С	0,02+0,07·С	0,07+0,18·С
Карбофос	0,40 - 30,00	0,03+0,10·С	0,02+0,08·С	0,06+0,20·С
Фозалон	0,50 - 30,00	0,08+0,09·С	0,06+0,07·С	0,16+0,18·С
Диметоат	2,0 - 60,0	0,2+0,11·С	0,1+0,09·С	0,3+0,22·С

### 3 Метод измерения

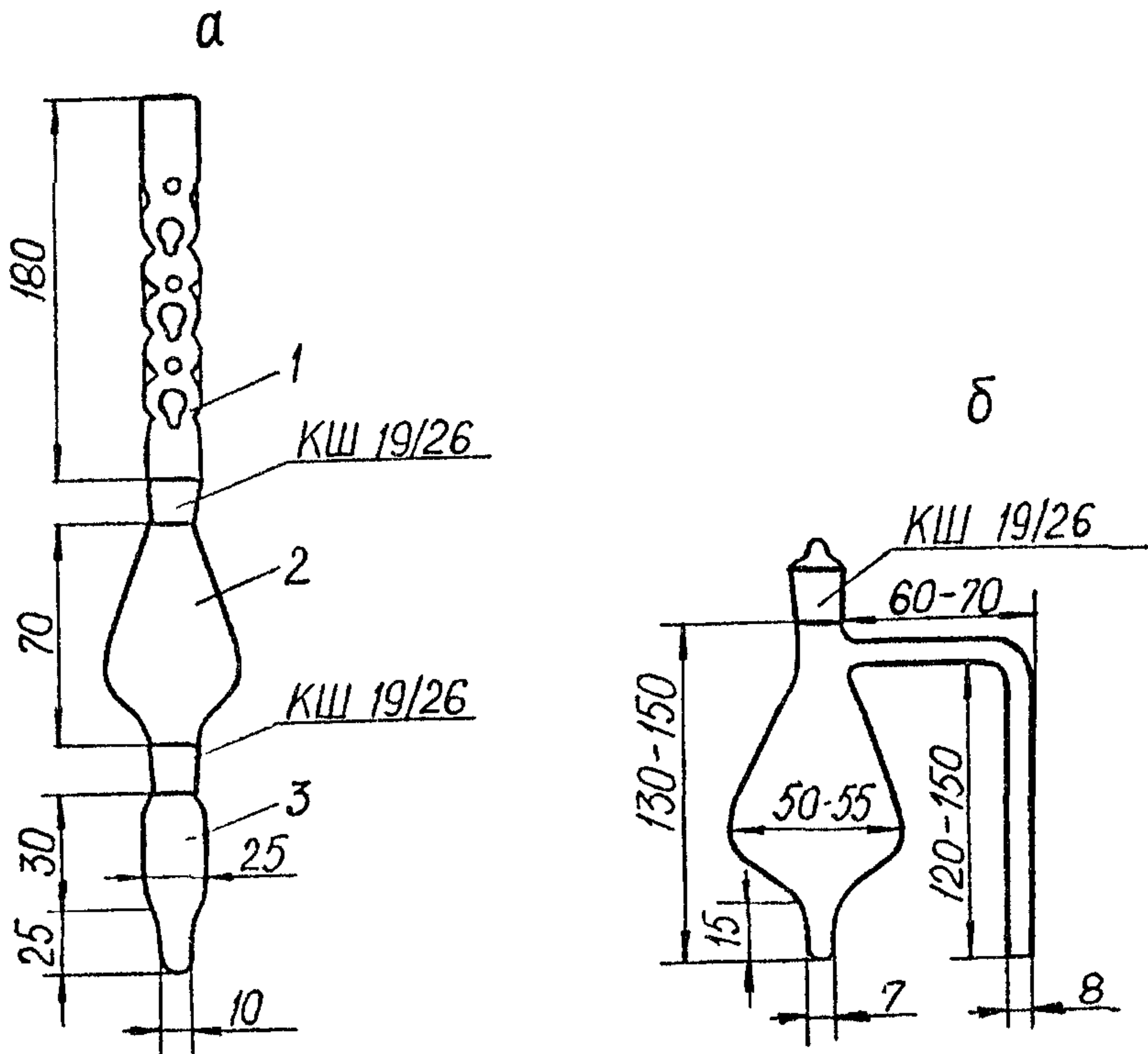
Определение основано на извлечении пестицидов из воды экстрагированием органическими растворителями (н-гексаном и хлороформом) и количественном их определении методом газожидкостной хроматографии с азотселективным (термоионным или термоаэрозольным) детектором.

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

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

##### 4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1	Хроматограф газовый типа Цвет-550 или другого типа, снабжённый термоионным или термоаэрозольным детектором	- 2
4.1.2	Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104 или другого типа, равноценные по точности	- 1
4.1.3	Весы технические лабораторные 4 класса точности с пределом взвешивания 200 г	- 1
4.1.4	Микрошприц МШ-10М, ТУ 2-833-106	- 1
4.1.5	Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа	- 1
4.1.6	Шкаф сушильный любого типа	- 1
4.1.7	Микрокомпрессор аквариумный любого типа	- 1
4.1.8	Насос вакуумный ВН-494 или аналогичного типа	- 1
4.1.9	Центрифуга настольная ОПн-3 с ротором-крестовиной или аналогичного типа со скоростью вращения до 3000 об/мин	- 1
4.1.10	Плитка электрическая с закрытой спиралью с регулируемым нагревом	- 1
4.1.11	Испаритель ротационный ИР-1М, ТУ 25-11-917	- 1
	или аппарат для концентрирования экстрактов (аппарат Кудерна-Даниша, см. рисунок 1а),	- 6
	или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 см <sup>3</sup> , (см. рисунок 1б)	- 6
4.1.12	Генератор водорода типа СГС-2, ТУ 6-091-1.550.004	- 1
	или см. 4.2.13	
4.1.13	Баня водяная любого типа	- 1
4.1.14	Колонки хроматографические стеклянные длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм	- 2
4.1.15	Колбы мерные, ГОСТ 1770, вместимостью:	
	25 см <sup>3</sup>	- 5
	50 см <sup>3</sup>	- 5
	100 см <sup>3</sup>	- 5
4.1.16	Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности, ГОСТ 29227, вместимостью:	
	1 см <sup>3</sup>	- 5
	2 см <sup>3</sup>	- 5
	5 см <sup>3</sup>	- 5



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

Рисунок 1 - Устройства для концентрирования экстрактов

- 4.1.17 Цилиндры мерные, ГОСТ 1770, вместимостью: 10 см<sup>3</sup> - 2  
 25 см<sup>3</sup> - 2  
 500 см<sup>3</sup> - 1
- 4.1.18 Пробирки градуированные с притёртыми пробками исполнения 2, ГОСТ 1770, вместимостью 10 см<sup>3</sup> с ценой деления 0,1 см<sup>3</sup> - 6
- 4.1.19 Колбы конические с притёртыми пробками, ГОСТ 25336, вместимостью 50 см<sup>3</sup> - 12
- 4.1.20 Пробирки стеклянные центрифужные вместимостью 30 см<sup>3</sup> (входят в комплект центрифуги) - 12
- 4.1.21 Воронки делительные, ГОСТ 25336, вместимостью 0,5-1,0 дм<sup>3</sup> - 12
- 4.1.22 Воронки лабораторные, ГОСТ 25336, диаметром 40-60 мм, - 12
- 4.1.23 Химические стаканы, ГОСТ 25336, вместимостью 0,5-1,0 дм<sup>3</sup> - 6
- 4.1.24 Эксикатор, ГОСТ 25336 - 1
- 4.1.25 Слянка для очистки газов, СПТ, ГОСТ 25336 - 1

## 4.2 Реактивы и материалы

- 4.2.1 Стандартные образцы или препараты паратион-метила (метафоса), карбофоса, диметоата (рогора), фозалона с содержанием основного вещества не ниже 95 %
- 4.2.2 Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 3 % нанесенной неподвижной фазы OV-17
- 4.2.3 Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 3-5 % нанесенной неподвижной фазы SE-30
- 4.2.4 n-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375, перегнанный
- 4.2.5 Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603, свежеперегнанный или ацетон, ос.ч., ТУ 6-09-3513
- 4.2.6 Хлороформ, ГОСТ 20015, очищенный, свежеперегнанный
- 4.2.7 Сульфат натрия безводный, ч.д.а., ГОСТ 4166
- 4.2.8 Кислота соляная, х.ч., концентрированная, ГОСТ 3118
- 4.2.9 Гидроксид натрия, ч.д.а., ГОСТ 4328
- 4.2.10 Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181



- 4.2.11 Азот газообразный особой чистоты, МРТУ 6-02-375, или азот нулевой поверочный, ТУ 6-21-39 - 1 баллон
- 4.2.12 Водород газообразный, ГОСТ 3022 - 1 баллон  
или см. 4.1.12
- 4.2.13 Воздух газообразный, ГОСТ 9-010 - 1 баллон
- 4.2.14 Уголь активный БАУ, ГОСТ 6217
- 4.2.15 Стеклоткань или стекловата, ГОСТ 10146, промытая ацетоном и н-гексаном
- 4.2.16 Вата медицинская, ГОСТ 5556, промытая н-гексаном
- 4.2.17 Вода дистиллированная, ГОСТ 6709

## **5 Отбор и хранение проб**

Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 с помощью стеклянного батометра. Из батометра пробу без фильтрования переносят в стеклянные бутылки вместимостью 0,5-1,0 дм<sup>3</sup> и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой или алюминиевой фольгой корковыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды, резиновых и полиэтиленовых пробок не допускается.

Пробы воды, предназначенные для определения в них фосфорорганических пестицидов хранению не подлежат. Первичную пробоподготовку (экстрагирование н-гексаном и хлороформом) следует производить не позднее, чем через 2 ч после отбора.

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

## **6 Подготовка к выполнению измерений**

### **6.1 Приготовление растворов и реактивов**

#### **6.1.1 Сульфат натрия безводный**

Перед использованием сульфат натрия прокаливают в муфельной печи при температуре 350-400 °С в течение 8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в эксикаторе.

### 6.1.2 Сульфат натрия, безводный, промытый хлороформом

Часть подготовленного по 6.1.1 сульфата натрия двукратно декантацией промывают хлороформом, затем, залив хлороформом (уровень хлороформа должен быть на 1,5-2,0 см выше уровня сульфата натрия), оставляют на 10-12 ч, периодически помешивая смесь. После этого хлороформ сливают, промывают сульфат натрия декантацией 2-3 раза новыми порциями хлороформа и сушат в сушильном шкафу сперва при температуре 80 °С до полного подсушивания, а затем при температуре 130-150 °С 4-5 ч. Очищенный сульфат натрия хранят в эксикаторе и используют для осушения хлороформных экстрактов.

### 6.1.3 Соляная кислота, водный раствор 1:1

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

### 6.1.4 Гидроксид натрия, водный раствор 1 моль/дм<sup>3</sup>

Растворяют 8 г гидроксида натрия в 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

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

Стандартные растворы пестицидов готовят из стандартных образцов или препаратов пестицидов.

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

### 6.2.1 Основные стандартные растворы пестицидов

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

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

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

Процедура приготовления основных растворов одинакова для всех пестицидов.

Растворы хранят в холодильнике не более 3 мес.

### 6.2.2 Промежуточные стандартные растворы пестицидов

Промежуточный стандартный раствор каждого пестицида концентрацией  $10 \text{ мкг/см}^3$  готовят из соответствующего основного раствора или стандартного образца (ГСО).

Для этого пипеткой вместимостью  $5 \text{ см}^3$  отбирают в мерную колбу вместимостью 25 или  $50 \text{ см}^3$  соответственно 2,5 или  $5,0 \text{ см}^3$  основного раствора или стандартного образца (ГСО) и доводят объём раствора до метки на колбе ацетоном. Полученному раствору приписывают концентрацию  $10 \text{ мкг/см}^3$ .

Процедура приготовления промежуточных стандартных растворов одинакова для всех пестицидов.

Растворы хранят в холодильнике не более 1 мес.

### 6.2.3 Рабочие стандартные растворы пестицидов

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

Рабочие стандартные растворы хранят в холодильнике не более 10 сут.

### 6.3 Подготовка хроматографических колонок

Стеклянные хроматографические колонки внутренним диаметром

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

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

Таблица 4 - Рабочие стандартные растворы фозалона

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

Таблица 5 - Рабочие стандартные растворы диметоата

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

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

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

Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку 35-45 см<sup>3</sup>/мин, выдерживают колонку при температуре 60-70 °С в течение 20-30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2-3 град/мин до 250 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8-10 ч.

## 6.4 Подготовка хроматографов

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

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

## 6.5 Приготовление фильтра для очистки воздуха

Используемый для упаривания экстрактов воздух (7.4, 7.5) необходимо очищать, пропуская через фильтр с активным углем. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов (4.1.25). Входной отросток склянки заполняют медицинской ватой и наполняют склянку активным углем. При этом выходную часть склянки наполняют активным углем так, чтобы его уровень не доходил до выходного отростка примерно на 2 см. Оставшуюся незаполненной углем выходную часть склянки заполняют медицинской ватой. После этого входной отросток склянки соединяют с аквариумным микрокомпрессором, а выходящий из выходного отростка очищенный воздух используют для упаривания экстрактов.

## 7 Выполнение измерений

### 7.1 Холостое измерение

Холостое измерение проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты применяемых реактивов и материалов. Для выполнения холостого измерения берут 0,5 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды и обрабатывают её согласно 7.2-7.6.

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

## 7.2 Извлечение паратион-метила, карбофоса и фозалона

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

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

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

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

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

## 7.3 Извлечение диметоата

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

универсальной индикаторной бумаге. Добавляют  $10 \text{ см}^3$  хлороформа и экстрагируют пробу в течение 10 мин. Дают смеси в делительной воронке расслоиться в течение 15-30 мин. Хлороформный экстракт переносят в центрифужную пробирку. Пробу воды экстрагируют ещё дважды по 5 мин хлороформом объёмами по  $10 \text{ см}^3$  и собирают экстракты в ту же центрифужную пробирку.

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

В воронку на подложку из промытой н-гексаном и хлороформом ваты помещают 10-12 г очищенного безводного сульфата натрия (6.1.2). Промывают сульфат натрия  $6-8 \text{ см}^3$  хлороформа, отбрасывая проходящий через воронку хлороформ.

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

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

#### 7.4 Концентрирование гексанового экстракта

К аппарату Кудерна-Даниша, содержащему полученный по 7.2 гексановый экстракт, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре  $90-95 \text{ }^\circ\text{C}$  так, чтобы уровень воды в бане доходил до середины шлифа пробирки для концентрата. Необходимо следить, чтобы дефлегматор не охлаждался и кипение не прекращалось (при необходимости - защитить среднюю часть аппарата асбестовым экраном). Экстракт упаривают в этих условиях до объёма, примерно,  $0,5 \text{ см}^3$ . Удаление растворителя длится 10-20 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе.



Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают изнутри 2-3 см<sup>3</sup> н-гексана и отсоединяют нижнюю пробирку с концентратом. Содержимое пробирки упаривают до объёма 1 см<sup>3</sup> струёй азота или воздуха (воздух очищают с помощью фильтра, описанного в 6.5). Аликвоты концентрата объёмом по 4-5 мм<sup>3</sup> вводят в хроматограф для определения паратион-метила и карбофоса, а также фозалона.

Если фильтрат гексанового экстракта собирали в колбу с притёртой пробкой (7.2), то после перенесения содержимого колбы в аппарат Кудерна-Даниша колбу ополаскивают дважды н-гексаном объёмами по 2-3 см<sup>3</sup>, промывные порции н-гексана также помещают в аппарат Кудерна-Даниша и после этого осуществляют концентрирование.

Вместо аппарата Кудерна-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом (4.1.11) под струёй азота или воздуха при температуре водяной бани 45-50 °С или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 35 °С).

#### 7.5 Концентрирование хлороформного экстракта

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

Экстракт упаривают в этих условиях до объёма, примерно, 0,5 см<sup>3</sup>.

Удаление растворителя длится 20-30 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе. Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают 2-3 см<sup>3</sup> 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. Объём ацетонового раствора сухого остатка доводят до 1 см<sup>3</sup> добавлением по каплям ацетона или подпариванием струей азота или воздуха.

Аликвоту ацетонового раствора сухого остатка объемом 4-5 мм<sup>3</sup> вводят в хроматограф для определения диметоата.

Вместо аппарата Кудерна-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом (4.1.11) на водяной бане с температурой около 60 °С под струей воздуха или азота или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 35 °С).

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

## 7.6 Хроматографирование

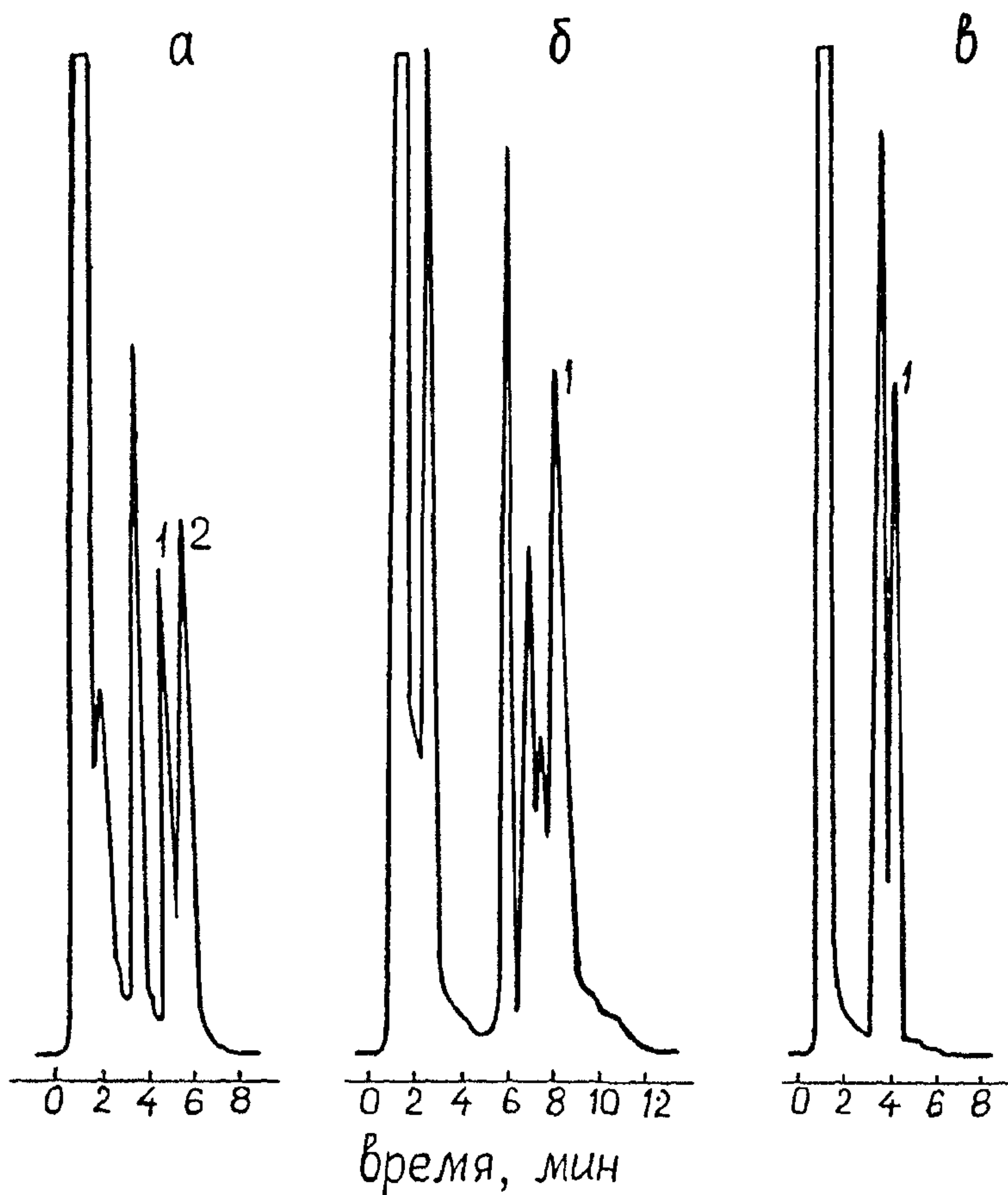
Хроматографирование концентратов экстрактов, полученных по 7.4 и 7.5, осуществляют на хроматографах, подготовленных в соответствии с 6.4. Определение паратион-метила и карбофоса (7.4), а также диметоата (7.5), осуществляют на хроматографе, снабжённом колонкой с неподвижной фазой OV-17, определение фозалона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

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

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

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

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



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

Рисунок 2 - Хроматограммы экстрактов из природной воды

Хроматографирование на колонке с фазой OV-17:

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

Хроматографирование на колонке с фазой SE-30:

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

Прочие условия хроматографирования одинаковы для обоих хроматографов:

- расход азота через колонку - 35-50 см<sup>3</sup>/мин;
- температура детектора и солевого источника, расход азота на поддув детектора и соотношение расходов водорода и воздуха - в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого хроматографа;

- скорость диаграммной ленты - 240 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе - в зависимости от определяемых концентраций.

- объемы вводимых в хроматограф аликвот стандартного раствора и пробы должны быть одинаковы.

При хроматографировании проб следует стремиться к тому, чтобы концентрации определяемых пестицидов находились в пределах аттестованных диапазонов концентраций (таблица 2). Если содержание пестицидов в пробе превышает верхний предел измеряемого по методике диапазона концентраций, то концентраты экстрактов (7.4 и 7.5) разбавляют соответствующим растворителем (н-гексаном или ацетоном) в соответствующее число раз.

### 7.7 Определение коэффициентов пересчёта

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

Для нахождения коэффициентов пересчёта в 2 делительные воронки вносят по  $0,5 \text{ дм}^3$  природной воды данного типа. В одну из проб добавляют по  $1 \text{ см}^3$  каждого из стандартных растворов одного и того же номера (6.2.3, таблицы 3-5) и содержимое воронки перемешивают встряхиванием. Затем обе пробы анализируют по 7.2-7.6, применяя то оборудование для концентрирования экстрактов, которое используется в данной лаборатории.

Пробы воды, как с добавками, так и без добавок, анализируют в 4-5 повторностях. Рассчитывают коэффициенты пересчёта каждого из пестицидов по формуле, приведённой в 8.2. С пробами воды другого типа определение коэффициентов пересчёта повторяют.

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

#### 7.8 Устранение мешающих влияний

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

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

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

природных вод минимально-определяемая концентрация диметоата составляет 2 мкг/дм<sup>3</sup>.

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

## 8 Вычисление результатов измерений

### 8.1 Вычисление результатов измерений массовой концентрации фосфорорганических пестицидов

Массовую концентрацию каждого пестицида в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле:

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

где  $C_x$  - массовая концентрация пестицида в анализируемой пробе, мкг/дм<sup>3</sup>;

$C_{cm}$  - концентрация пестицида в стандартном растворе, мкг/см<sup>3</sup>;

$h_x$  - высота пика определяемого пестицида на хроматограмме пробы, мм;

$h_{cm}$  - высота пика определяемого пестицида на хроматограмме стандартного раствора, мм;

$V_1$  - объём концентрата экстракта (7.4, 7.5), см<sup>3</sup>;

$V_2$  - объём пробы воды, взятый для анализа, дм<sup>3</sup>;

$K$  - коэффициент, учитывающий потери данного пестицида в процессе анализа.

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

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

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

где  $\Delta$  - 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 пестицида вычисляют по формуле

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

где  $C_d$  - добавка данного пестицида к пробе воды, мкг/дм<sup>3</sup>;

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

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

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

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

где значения символов те же, что и в формуле, 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 каждого гербицида в пробе без добавки (С) и в пробе с известной добавкой ( $C_{np}$ ). Добавка ( $C_d$ ) к пробе должна составлять не более 100 % от содержания конкретного пестицида в пробе. При отсутствии пестицида в пробе добавка должна быть равна удвоенной минимально определяемой концентрации. Пробу с добавкой анализируют одновременно с рабочими пробами.

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

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

Норматив контроля ( $K_n$ ) рассчитывают по формуле:

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

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

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

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

## 10 Требования безопасности

10.1 При выполнении измерений массовой концентрации фосфорорганических пестицидов в пробах поверхностных вод суши соблюдают требования безопасности, установленные в "Правилах по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета", Л., 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 1, 2, 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

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

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

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

## **11 Требования к квалификации операторов**

Анализ проб на содержание фосфорорганических пестицидов должен выполняться квалифицированным химиком-аналитиком, прошедшим соответствующую подготовку, знающим основы газовой хроматографии, владеющим техникой экстрагирования, очистки растворителей, хроматографирования и работы с токсичными веществами.

## **12 Затраты времени на проведение анализа**

Для проведения анализа серии из 6 проб воды требуется:

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

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

**ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**СВИДЕТЕЛЬСТВО N 65  
об аттестации МВИ**

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

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

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

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.411-95.

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

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1992 г. и метрологической экспертизы материалов в 1995 г.

В результате аттестации МВИ установлено:

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

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

Пестицид	Диапазон измеряемых концентраций, С, мкг/дм <sup>3</sup>	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм <sup>3</sup>		Характеристика погрешности, мкг/дм <sup>3</sup> , Δ
		случайной, $\sigma(\Delta)$	систематической Δ <sub>c</sub>	
Паратион-метил	0,20 - 15,00	0,03+0,09·С	0,02+0,07·С	0,07+0,18·С
Карбофос	0,40 - 30,00	0,03+0,10·С	0,02+0,08·С	0,06+0,20·С
Фозалон	0,50 - 30,00	0,08+0,09·С	0,06+0,07·С	0,16+0,18·С
Диметоат	2,0 - 60,0	0,2+0,11·С	0,1+0,09·С	0,3+0,22·С

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

Дата выдачи : март 1995 г.

Главный метролог ГУ ГХИ



А.А. Назарова