

---

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ  
И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

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

---

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**

**РД  
52.24.438-  
2011**

---

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЦПА И 2,4-Д В ВОДАХ  
Методика измерений газохроматографическим методом**

Ростов-на-Дону  
2011

**Предисловие**

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

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

3 СОГЛАСОВАН с ФГБУ «НПО «Тайфун» 16.09.2011  
и УМЗА Росгидромета 27.10.2011

4 УТВЕРЖДЕН заместителем Руководителя Росгидромета 28.10.2011

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики измерений № 438.01.00175-2010 от 07.09.2010

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.438-2011 от 08.11.2011

7 ВЗАМЕН РД 52.24.438-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д 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,<br>реактивам, материалам .....  | 3  |
| 4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства .....   | 3  |
| 4.2 Реактивы и материалы .....   | 6  |
| 5 Метод измерений.....   | 7  |
| 6 Требования безопасности, охраны окружающей среды.....  | 7  |
| 7 Требования к квалификации операторов .....   | 8  |
| 8 Требования к условиям измерений .....  | 8  |
| 9 Подготовка к выполнению измерений .....  | 8  |
| 9.1 Отбор и хранение проб .....  | 8  |
| 9.2 Приготовление растворов и реактивов.....   | 9  |
| 9.3 Приготовление фильтра для очистки воздуха .....  | 11 |
| 9.4 Подготовка набивной колонки .....  | 11 |
| 9.5 Подготовка хроматографа .....  | 12 |
| 9.6 Приготовление градуировочных растворов МЦПА и 2,4-Д.....   | 13 |
| 9.7 Приготовление градуировочных образцов.....   | 13 |
| 10 Порядок выполнения измерений.....   | 14 |
| 10.1 Выполнение холостого опыта.....   | 14 |
| 10.2 Предварительная очистка проб воды гексаном.....   | 15 |
| 10.3 Извлечение из воды МЦПА и 2,4-Д.....  | 15 |
| 10.4 Концентрирование экстракта.....   | 16 |
| 10.5 Этерификация МЦПА и 2,4-Д и извлечение эфиров .....   | 16 |
| 10.6 Хроматографирование .....   | 18 |
| 10.7 Определение коэффициента потерь .....   | 21 |
| 10.8 Мешающие влияния и их устранение .....  | 22 |
| 11 Обработка результатов измерений .....   | 22 |
| 12 Оформление результатов измерений .....  | 23 |
| 13 Контроль качества результатов измерений при реализации<br>методики в лаборатории .....  | 24 |
| 13.1 Общие положения.....  | 24 |
| 13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения<br>измерений с использованием метода добавок .....  | 24 |
| 14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях<br>воспроизводимости.....  | 25 |
| Приложение А (обязательное) Методика приготовления аттестованных<br>растворов АР-МЦПА и АР-2,4-Д для установления<br>градуировочных характеристик приборов и контроля<br>точности результатов измерений массовой концентрации<br>МЦПА и 2,4-Д газохроматографическим методом ..... | 26 |

## Введение

Гербициды 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота (МЦПА, 2М-4Х, дикотекс, агритекс, далее - МЦПА) и 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) в виде натриевой соли, диметил- и диэтиламинной солей, а также в виде сложных эфиров (бутилового, этилгексилового, октилового) широко применяются в агрохимической практике для борьбы с сорной растительностью в посевах различных культур, что обуславливает их поступление в водные объекты с ливневым стоком с сельхозугодий, с грунтовыми водами, из оросительных систем и с атмосферными осадками.

Соли и эфиры 2,4-Д и МЦПА сравнительно нестойки и довольно быстро разлагаются в воде и почве до свободных кислот (2,4-дихлорфеноксиуксусной и 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной). Например, изооктиловый эфир 2,4-Д и её аминные соли превращаются в свободную 2,4-Д за 10-15 сут, а бутиловый эфир - в течение суток. В форме свободных кислот 2,4-Д и МЦПА могут сохраняться в почве и в природной воде до 2-3 мес., поэтому для оценки загрязнения водных объектов производными 2,4-Д и МЦПА предпочтительным является контроль содержания в воде собственно 2,4-дихлорфеноксиуксусной и 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислот.

Из-за значительных объемов применения МЦПА и 2,4-Д включены в приоритетный перечень гербицидов, подлежащих контролю в объектах окружающей среды.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) или ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) 2,4-Д, ее производных и МЦПА в природных водах в приведены в таблице 1.

Таблица 1 – ПДК (ОДУ) 2,4-Д, ее производных и МЦПА в природных водах

| Гербицид              | ПДК (ОДУ), мг/дм <sup>3</sup>       |  |  |
|-----------------------|-------------------------------------|--|--|
|                       | в воде водоемов (по ГН 1.2.2701-10) | в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования | в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения |
| 2,4-Д                 | 0,0002                              | 0,1  | -  |
| 2,4-Д, аминная соль   | -                                   | 0,2  | 0,1  |
| 2,4-Д, натриевая соль | -                                   | 1,0  | 0,6  |
| 2,4-Д, бутиловый эфир | 0,002                               | 0,5  | 0,004  |
| МЦПА                  | 0,003                               | 0,25   | 0,02   |

## РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

---

### МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЦПА И 2,4-Д В ВОДАХ Методика измерений газохроматографическим методом

---

Дата введения – 2011-12-01

#### 1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее - методика) массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 3 до 200 мкг/дм<sup>3</sup> для МЦПА и от 0,05 до 2,0 мкг/дм<sup>3</sup> для 2,4-Д при измерении по варианту 1 и в диапазоне от 2 до 60 мкг/дм<sup>3</sup> для 2,4-Д при измерении по варианту 2.

1.2 Допускается выполнение измерений массовых концентраций МЦПА и 2,4-Д, превышающих верхний предел указанных выше диапазонов, при разбавлении гексанового экстракта в соответствии с 10.6.

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

ГН 1.2.2701-10 «Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды»

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

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

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

### 3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблицах 2, 3.

При выполнении измерений массовой концентрации МЦПА свыше 200 мкг/дм<sup>3</sup>, 2,4-Д свыше 2,0 мкг/дм<sup>3</sup> при измерении по варианту 1 и свыше 60 мкг/дм<sup>3</sup> при измерении по варианту 2 методики после соответствующего разбавления экстракта погрешности измерения не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблицах 2, 3 зависимостям.

Предел обнаружения МЦПА составляет 2 мкг/дм<sup>3</sup>, 2,4-Д - 0,03 мкг/дм<sup>3</sup> при измерении по варианту 1 и 1 мкг/дм<sup>3</sup> при измерении по варианту 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений массовой концентрации 2,4-Д, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

| Вариант измерения | Диапазон измерений массовых концентраций<br><br>X, мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)<br>σ <sub>r</sub> , мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)<br>σ <sub>R</sub> , мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель правильности (границы систематической погрешности)<br>±Δ <sub>c</sub> , мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель точности (границы погрешности)<br>±Δ, мкг/дм <sup>3</sup> |
|-------------------|--|--|--|--|--|
| 1                 | От 0,05 до 2,0 включ.  | 0,002+0,08·X   | 0,003+0,098·X  | 0,003+0,078·X  | 0,007+0,20·X   |
| 2                 | От 2,0 до 10,0 включ.  | 0,3+0,022·X  | 0,4+0,031·X  | 0,3+0,025·X  | 0,8+0,062·X  |
|                   | Св. 10,0 до 60,0 включ.  | 0,050·X  | 0,070·X  | 0,070·X  | 0,16·X   |

Таблица 3 – Диапазон измерений массовой концентрации МЦПА, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности  $P=0,95$

| Диапазон измерений массовых концентраций<br>$X$ , мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)<br>$\sigma_r$ , мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)<br>$\sigma_R$ , мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель правильности (границы систематической погрешности)<br>$\pm\Delta_c$ , мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель точности (границы погрешности)<br>$\pm\Delta$ , мкг/дм <sup>3</sup> |
|---|--|--|--|--|
| От 3,0 до 200 включ.  | $0,7+0,06 \cdot X$   | $0,9+0,08 \cdot X$   | $0,7+0,06 \cdot X$   | $1,8+0,16 \cdot X$   |

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении 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

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

##### 4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Хроматограф газовый Цвет-500, Цвет-800, Кристалл 2000М, Хроматэк-Кристалл 5000.2 или другой с электрозахватным детектором любого типа (далее - ЭЗД) и пламенно-ионизационным детектором (далее - ПИД).

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

4.1.3 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 с пределом взвешивания 500 г.

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

4.1.5 Государственные стандартные образцы (далее – ГСО): ГСО 7648-99 или ГСО 9105-2008 состава пестицида 2,4-Д (2,4-Д, кислота); ГСО 8627-2004 состава пестицида МЦПА; ГСО 7304-96, раствор 2,4-Д в ацетоне, 0,1 г/дм<sup>3</sup>.

4.1.6 Секундомер механический по ГОСТ 8.423-81.

## РД 52.24.438-2011

4.1.7 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 см<sup>3</sup> – 1 шт., 50 см<sup>3</sup> – 3 шт., 100 см<sup>3</sup> – 2 шт.

4.1.8 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1,2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 см<sup>3</sup> – 7 шт., 2 см<sup>3</sup> – 3 шт., 5 см<sup>3</sup> – 7 шт.

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

4.1.10 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см<sup>3</sup> – 1 шт., 25 см<sup>3</sup> – 3 шт., 100 см<sup>3</sup> – 3 шт., 250 см<sup>3</sup> – 1 шт., 500 см<sup>3</sup> – 3 шт., 1000 см<sup>3</sup> – 1 шт.

4.1.11 Пробирки градуированные исполнения 2 с притертыми пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 5 см<sup>3</sup> – 20 шт.; 10 см<sup>3</sup> – 20 шт.

4.1.12 V-виалы (микрореакционные сосуды) с коническим дном, с оцифровкой, с наименьшим делением 0,1- 0,3 см<sup>3</sup> вместимостью 1 -2 см<sup>3</sup> (например, № 33295 по каталогу фирмы «Supelco») — 6 шт. ; с наименьшим делением 1 см<sup>3</sup> вместимостью 3- 5 см<sup>3</sup> (например, № 33297 и № 33299 по каталогу фирмы «Supelco»)– 6 шт.

4.1.13 Колбы Кн исполнения 1, ТС, по ГОСТ 25336-82 с притертыми пробками вместимостью 100 см<sup>3</sup> – 10 шт.

4.1.14 Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 10 или 25 см<sup>3</sup> – 6 шт., 500 см<sup>3</sup> – 1 шт., 1000 см<sup>3</sup> – 6 шт.

4.1.15 Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром: 25 мм – 4 шт., 36 мм – 2 шт., 56 мм – 2 шт., 75 мм – 1 шт.

4.1.16 Стаканы, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82, вместимостью: 250 см<sup>3</sup> – 2 шт.; 600 см<sup>3</sup> – 6 шт.

4.1.17 Колонки газохроматографические стеклянные длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм или кварцевые капиллярные колонки НР-5, НР-50+, НР-1701 или аналогичные другой марки длиной 25 - 30 м, диаметром 0,32 мм с толщиной плёнки неподвижной фазы 0,25 мкм (далее – капиллярная колонка).

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

4.1.19 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-14/8 или СВ-19/9 - 2 шт., СВ 24/10- 2 шт., СВ 34/12- 1 шт.

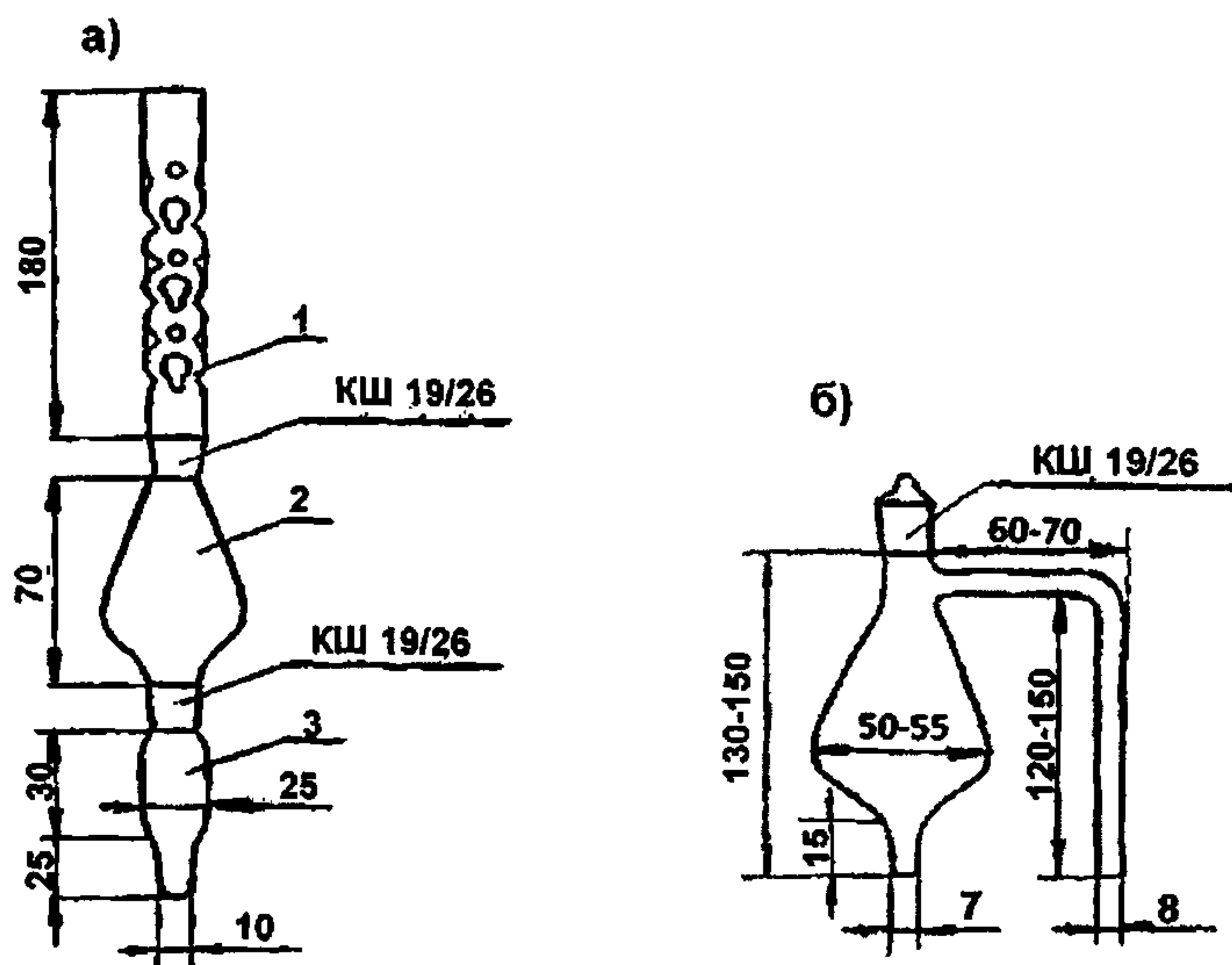
4.1.20 Устройство для концентрирования экстрактов (аппарат Кудерна-Даниша, см. рисунок 1а) – 4 шт.

или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 см<sup>3</sup> (см. рисунок 1б) – 4 шт.

или испаритель ротационный ИР-1М по ТУ 25-11-917 – 1 шт.

4.1.21 Холодильник типа ХПТ, исполнения 2 (холодильник обратный) по ГОСТ 25336-82 – 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

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

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

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

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

4.1.26 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 4-5 мм длиной 18 - 20 см.

4.1.27 Посуда стеклянная для отбора проб и хранения растворов вместимостью 100; 250; 500; 1000 см<sup>3</sup>.

4.1.28 Шпатели по ГОСТ 9147-80 - 2 шт.

## **РД 52.24.438-2011**

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

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 с диапазоном температур до 200 °С.

4.1.34 Баня водяная терморегулируемая любого типа (например, ТБ-6/24, ЛАБ-ТБ-4).

4.1.35 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.36 Холодильник бытовой.

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

### **4.2 Реактивы и материалы**

4.2.1 Хромосорб W-HP или Хроматон N-AW-DMCS (N-AW-HMDS или N-Super) (фракция 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесённой неподвижной фазой SE-30, SE-54, OV-17 или XE-60.

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

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

4.2.4 Диэтиловый эфир по ТУ 2600-001-43852015-10, ч.д.а.

4.2.5 Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87.

4.2.6 Бор трёхфтористый-метанол, комплекс (14-15 %  $\text{BF}_3$ ), по ТУ 6-09-15-404-79, ч. (реактив используется при определении по варианту 1)

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

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

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

4.2.10 Калия гидроокись (гидроксид калия) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а.

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

4.2.12 Калий сернистокислый пиро (дисульфит калия) по ТУ 6-09-5312-86, ч.д.а.

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

4.2.14 Кальций окись (оксид кальция) по ГОСТ 8677-76, ч.д.а.

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

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

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

4.2.18 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.19 Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

4.2.20 Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

4.2.21 Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5-6 мм.

Примечание - Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 3.2.

## **5 Метод измерений**

Выполнение измерений основано на извлечении гербицидов из подкисленной пробы воды экстракцией диэтиловым эфиром. Выделенные МЦПА и 2,4-Д этерифицируют с помощью комплекса бор трёхфтористый-метанол при выполнении измерений по варианту 1 или этиловым спиртом в присутствии серной кислоты при выполнении измерений по варианту 2. Эфиры МЦПА и 2,4-Д извлекают из реакционной смеси гексаном и количественно определяют газохроматографическим методом. При экстракции из кислой среды присутствующие в воде натриевые и аммониевые соли МЦПА и 2,4-Д гидролизуются до соответствующих кислот и определяются в сумме.

Идентификацию эфиров МЦПА и 2,4-Д осуществляют по временам удерживания, расчёт концентрации проводят по соотношению высот или площадей их хроматографических пиков на хроматограммах градуировочных растворов и пробы.

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

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д 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, 3, 4 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

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

6.4 Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции.

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

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

## 7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 2 лет, владеющих техникой газохроматографического анализа и освоивших методику.

## 8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха  $(20 \pm 5)$  °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  $(220 \pm 10)$  В;
- частота переменного тока в сети питания  $(50 \pm 1)$  Гц.

## 9 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

### 9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для выполнения измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Из пробоотборника пробу без фильтрования переносят в стеклянные бутылки вместимостью 0,5 - 1 дм<sup>3</sup> и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой (или алюминиевой фольгой) корковыми или полипропиленовыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается.

Экстракцию проб воды, предназначенных для определения в них МЦПА и 2,4-Д желательно выполнить в день отбора пробы. Допускается хранение водных проб при температуре  $(5 \pm 2)$  °С не более 5 сут.

Осушенные безводным сульфатом натрия эфирные экстракты в стеклянной посуде с притёртыми пробками могут храниться при температуре  $(5 \pm 2)$  °С не более 5 сут, сухие остатки после упаривания эфирных экстрактов - до 30 сут.

## 9.2 Приготовление растворов и реактивов

### 9.2.1 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.

### 9.2.2 Раствор сульфата натрия, 10 %-ный

Растворяют 20 г безводного сульфата натрия в 180 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После приготовления раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 10 см<sup>3</sup> гексана в течение 5 мин. Гексановый слой отбрасывают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более недели.

### 9.2.3 Раствор гидрокарбоната и сульфата натрия

Растворяют 1 г гидрокарбоната натрия в 180 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После растворения гидрокарбоната натрия в этом же растворе растворяют 20 г безводного сульфата натрия. Полученный раствор очищают, встряхивая его в делительной воронке с 10 см<sup>3</sup> гексана. Гексановый слой отбрасывают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более недели.

### 9.2.4 Раствор дисульфита калия, 10 %-ный

Растворяют 10 г дисульфита калия в 90 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Применяют свежеприготовленный раствор.

### 9.2.5 Раствор гидроксида натрия, 5 г/дм<sup>3</sup>

Растворяют 0,5 г гидроксида натрия в 100 см<sup>3</sup> насыщенного раствора хлорида натрия.

### 9.2.6 Насыщенный раствор хлорида натрия

Растворяют 140 г хлорида натрия в 400 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

### 9.2.7 Диэтиловый эфир

9.2.7.1 Перед употреблением диэтиловый эфир очищают от органических перекисей и прочих примесей. Для очистки используют одну из процедур, изложенных в 9.2.7.2 и 9.2.7.3. Для экстракции применяют свежеперегнаный диэтиловый эфир.

9.2.7.2 Диэтиловый эфир наливают в сухую склянку с навинчивающейся пробкой (целесообразно использовать склянку из-под растворителей) и добавляют к нему от 3 до 5 г гидроксида натрия или калия.

Склянку плотно закрывают пробкой и оставляют, периодически перемешивая содержимое склянки встряхиванием. Если менее, чем через 1 ч после добавления гидроксида натрия (калия) он полностью растворился в выделившейся из диэтилового эфира воде, то добавляют ещё одну порцию гидроксида натрия (калия). Повторяют процедуру до тех пор, пока очередная порция гидроксида натрия (калия) или часть её через 1,0-1,5 ч при периодическом встряхивании склянки останется нерастворившейся. После этого содержимому склянки дают отстояться и переливают диэтиловый эфир в другую такую же склянку так, чтобы в неё не попал водный слой.

К диэтиловому эфиру вновь добавляют около 5 г гидроксида натрия (калия), плотно закрывают склянку и оставляют примерно на 2 сут, периодически встряхивая. Затем диэтиловый эфир фильтруют через 10-15 г прокалённого сульфата натрия, помещённого в лабораторную воронку на подложку из промытой гексаном ваты, и перегоняют на водяной бане.

9.2.7.3 Диэтиловый эфир наливают в делительную воронку и приливают раствор дисульфита калия из расчета  $10 \text{ см}^3$  раствора восстановителя на  $100 \text{ см}^3$  диэтилового эфира. Содержимое в делительной воронке оставляют на 50 мин, периодически встряхивая. Затем водный слой отбрасывают, а слой эфира дважды промывают раствором гидроксида натрия в насыщенном растворе хлорида натрия и ещё 2-3 раза насыщенным раствором хлорида натрия объемами по  $10 \text{ см}^3$  раствора на каждые  $100 \text{ см}^3$  эфира. Затем диэтиловый эфир фильтруют через 10-15 г прокалённого сульфата натрия, помещённого в лабораторную воронку на подложку из промытой гексаном ваты, и перегоняют на водяной бане.

### **9.2.8 Оксид кальция**

Перед употреблением для осушения этилового спирта оксид кальция прокаливают при температуре  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 ч.

### **9.2.9 Спирт этиловый, абсолютный**

Для получения абсолютного этилового спирта его кипятят в колбе с обратным холодильником над прокалённым оксидом кальция (25 г оксида на каждые  $100 \text{ см}^3$  этанола) в течение 3 ч, после чего перегоняют с применением дефлегматора. Выход абсолютного спирта около 70 %. Абсолютный спирт хранят в герметично закрытой склянке при комнатной температуре не более 3 мес и используют для этерификации 2,4-Д и МЦПА по варианту 2.

### **9.2.10 Дистиллированная вода, очищенная гексаном**

К  $1 \text{ дм}^3$  дистиллированной воды, помещенной в делительную воронку, добавляют  $15\text{-}20 \text{ см}^3$  гексана и встряхивают воронку в течение 3 мин.

Дают содержимому воронки отстояться. После полного разделения слоёв водный слой помещают в склянку с притертой пробкой, а гексановый экстракт отбрасывают.

### 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 отростки склянки заполняют медицинской ватой и наполняют склянку активным углем. При этом выходную часть склянки наполняют активным углем так, чтобы его уровень не доходил до выходного отростка на 4 см. После этого входной отросток склянки соединяют с аквариумным микрокомпрессором, а на выходной отросток надевают трубку из силиконовой резины. В другой конец трубки вставляют стеклянную пипетку Пастера. Струя очищенного воздуха, поступающего из пипетки при включении микрокомпрессора, используется для упаривания экстрактов.

### 9.4 Подготовка набивной колонки

9.4.1 Стеклообразную хроматографическую колонку внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м промывают последовательно ацетоном и гексаном, сушат при температуре 170-200 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой SE-30, SE-54, OV-17 или XE-60.

9.4.2 Для заполнения хроматографической 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.

9.4.3 Заполненную стеклообразную хроматографическую колонку (далее - набивная колонка) 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 230-250 °С и при этой температуре кондиционируют колонку в течение 8 ч.

## 9.5 Подготовка хроматографа

9.5.1 Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования набивной колонки её подсоединяют к детектору, устанавливают расход газа-носителя (азота) через колонку 35-45 см<sup>3</sup>/мин и проверяют герметичность соединений. Кондиционирование капиллярной колонки проводят в соответствии с рекомендациями производителя в прилагаемом паспорте.

9.5.2 Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. После выхода прибора на рабочий режим вводят в хроматограф несколько раз алиquotы градуировочных образцов (по 5-6 мм<sup>3</sup> в набивную и по 2 мм<sup>3</sup> - в капиллярную колонку) и проверяют эффективность разделения эфиров 2,4-Д и МЦПА. Объемы вводимых в хроматограф алиquot градуировочных образцов и проб должны быть одинаковы.

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

9.5.3.1 Для набивной колонки:

- температура испарителя .....от 220 °С до 240 °С;
- температура колонки ..... от 190 °С до 210 °С;
- температура детектора .....от 250 °С до 270 °С;
- расход азота через колонку .....от 35 до 45 см<sup>3</sup>/мин;
- расход азота на поддув детектора в соответствии с руководством по эксплуатации данного хроматографа;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца)  
.....240 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе - в зависимости от измеряемых концентраций.

9.5.3.2 Для капиллярной колонки:

- температура испарителя .....от 230 °С до 250 °С;
- температура детектора .....от 260 °С до 280 °С;
- расход газа-носителя через колонку .....от 1,5 до 2 см<sup>3</sup>/мин;
- деление потока .....от 1:5 до 1:10;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца)  
..... 240 мм/ч;
- режим программирования температуры термостата колонки: изотерма при 80 °С в течение 1 мин, затем повышение температуры со скоростью от 10 °С/мин до 15 °С/мин; изотерма в диапазоне от 220°С до 250°С в течение 3-5 мин;
- расход азота на поддув детектора в соответствии с руководством по эксплуатации данного хроматографа;
- рабочий предел измерений на усилителе - в зависимости от измеряемых концентраций.



## 9.6 Приготовление градуировочных растворов МЦПА и 2,4-Д

9.6.1 Градуировочные растворы 2,4-Д и МЦПА готовят из аттестованных растворов 2,4-Д и МЦПА с массовой концентрацией  $1,00 \text{ мг/см}^3$ , или непосредственно из ГСО, содержащего раствор 2,4-Д или МЦПА в ацетоне.

Приготовление аттестованных растворов АР-МЦПА, АР-2,4Д из ГСО, содержащих сухие вещества гарантированной чистоты, осуществляют согласно приложению А.

9.6.2 Для приготовления градуировочного раствора 2,4-Д № 1 с массовой концентрацией  $10,0 \text{ мкг/см}^3$  отбирают  $1,0 \text{ см}^3$  аттестованного раствора АР-2,4-Д пипеткой вместимостью  $1 \text{ см}^3$ , переносят его в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , доводят ацетоном до метки и перемешивают. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

9.6.3 Для приготовления градуировочного раствора 2,4-Д № 2 с массовой концентрацией  $0,50 \text{ мкг/см}^3$  отбирают  $2,5 \text{ см}^3$  градуировочного раствора 2,4-Д № 1 градуированной пипеткой вместимостью  $5 \text{ см}^3$ , переносят его в мерную колбу вместимостью  $50 \text{ см}^3$ , доводят ацетоном до метки и перемешивают. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более недели.

9.6.4 Для приготовления градуировочного раствора МЦПА № 1 с массовой концентрацией  $50,0 \text{ мкг/см}^3$  отбирают  $5,0 \text{ см}^3$  аттестованного раствора АР-МЦПА пипеткой с одной отметкой вместимостью  $5 \text{ см}^3$ , переносят его в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , доводят ацетоном до метки и перемешивают. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

9.6.5 Для приготовления градуировочного раствора МЦПА № 2 с массовой концентрацией  $10,0 \text{ мкг/см}^3$  отбирают  $5,0 \text{ см}^3$  градуировочного раствора МЦПА № 1 пипеткой с одной отметкой вместимостью  $5 \text{ см}^3$ , переносят его в мерную колбу вместимостью  $25 \text{ см}^3$ , доводят ацетоном до метки и перемешивают. Хранят раствор в плотно закрытой склянке в холодильнике не более мес.

## 9.7 Приготовление градуировочных образцов

Градуировочные образцы, содержащие метиловые (вариант 1) или этиловые (вариант 2) эфиры 2,4-Д и МЦПА, готовят из градуировочных растворов 2,4-Д и МЦПА по схеме, приведенной в таблице 4. Для приготовления образцов в пробирку с притёртой пробкой вместимостью  $10 \text{ см}^3$  градуированными пипетками вместимостью 1, 2 и  $5 \text{ см}^3$  вносят указанные в таблице аликвоты градуировочных растворов, затем содержимое пробирки упаривают досуха под несильной струёй азота или очищенного воздуха на водяной бане при температуре от 40 до  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Далее осуществляют этерификацию сухого остатка, извлечение метиловых или этиловых эфиров 2,4-Д и МЦПА в соответствии с 10.5.1 и 10.5.2.

Таблица 4 – Градуировочные образцы 2,4-Д и МЦПА

| Номер градуировочного образца | Номер градуировочного раствора, используемого для приготовления градуировочного образца |      | Объем градуировочного раствора, вносимый в пробирку, см <sup>3</sup> |      | Массовая концентрация в градуировочном образце, мкг/см <sup>3</sup> |      |
|-------------------------------|---|------|--|------|---|------|
|                               | 2,4-Д   | МЦПА | 2,4-Д  | МЦПА | 2,4-Д   | МЦПА |
| 1                             | 2   | -    | 0,10   | -    | 0,05  | -    |
| 2                             | 2   | -    | 0,40   | -    | 0,20  | -    |
| 3                             | 2   | -    | 1,00   | -    | 0,50  | -    |
| 4                             | 2   | 2    | 2,00   | 1,00 | 1,00  | 10,0 |
| 5                             | 1   | 2    | 0,20   | 2,00 | 2,00  | 20,0 |
| 6                             | 1   | 1    | 0,50   | 0,80 | 5,00  | 40,0 |
| 7                             | 1   | 1    | 1,00   | 1,20 | 10,0  | 60,0 |
| 8                             | 1   | 1    | 3,00   | 2,00 | 30,0  | 100  |

Полученные гексановые экстракты используют в качестве градуировочных образцов. Содержание 2,4-Д и МЦПА в каждом из образцов приведено в таблице 4. Высоты или площади хроматографических пиков, отвечающих данному содержанию МЦПА и 2,4-Д в образцах, находят как среднее из 2-3 хроматографирований.

Градуировочные образцы хранят в холодильнике не более 5 сут.

## 10 Порядок выполнения измерений

При выполнении измерений выполняют следующие операции:

### 10.1 Выполнение холостого опыта

Холостой опыт проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты реактивов и материалов, используемых в анализе.

Для выполнения холостого опыта берут 500 см<sup>3</sup> очищенной гексаном дистиллированной воды и обрабатывают ее согласно 10.3-10.6.

Если пики на хроматограмме холостого опыта совпадают по временам удерживания с пиками эфиров 2,4-Д или МЦПА, либо наблюдается высокое значение фонового сигнала, то необходимо путём поэтапного исследования установить какой из реактивов или материалов загрязнён и провести его очистку или заменить этим же реактивом, но из другой партии. Растворители очищают перегонкой, растворы и материалы – промыванием (экстракцией) растворителями.

## 10.2 Предварительная очистка проб воды гексаном

Нефильтрованную пробу воды объемом  $500 \text{ см}^3$  помещают в делительную воронку, добавляют  $20 \text{ см}^3$  гексана, закрывают воронку пробкой и встряхивают её в течение 3 мин.

После экстракции 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 в другую (чистую) делительную воронку. Гексановый экстракт отбрасывают.

## 10.3 Извлечение из воды МЦПА и 2,4-Д

В очищенную гексаном пробу воды в делительной воронке пипеткой вносят  $2 \text{ см}^3$  концентрированной серной кислоты и содержимое воронки перемешивают. С помощью универсальной индикаторной бумаги проверяют величину рН подкисленной пробы воды. Если величина рН больше 2, в пробу добавляют ещё  $0,5-1,0 \text{ см}^3$  кислоты.

К подкисленной пробе воды добавляют  $80-100 \text{ см}^3$  очищенного диэтилового эфира (объём эфира зависит от типа анализируемой воды и окружающей температуры и выбирается так, чтобы объём первого экстракта составлял  $30-35 \text{ см}^3$ ) и экстрагируют пробу воды встряхиванием в течение 5 мин, периодически приоткрывая пробку делительной воронки.

Дают содержимому воронки расслоиться в течение 15-20 мин, затем водную фазу сливают в химический стакан, а эфирный экстракт переносят в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью  $100 \text{ см}^3$ .

Пробу воды возвращают в делительную воронку и повторно экстрагируют  $20 \text{ см}^3$  диэтилового эфира. После расслоения содержимого делительной воронки водную фазу отбрасывают, а второй экстракт объединяют с первым в конической колбе. Делительную воронку ополаскивают внутри дважды по  $10 \text{ см}^3$  диэтилового эфира и промывные порции эфира также объединяют с экстрактом.

В колбу с объединённым эфирным экстрактом вносят небольшими порциями безводный сульфат натрия в количестве 4-5 г при постоянном перемешивании содержимого колбы. Затем эфирный экстракт фильтруют через предварительно смоченный диэтиловым эфиром слой безводного сульфата натрия (7-8 г), помещённого в воронку на подложку из обезжиренной медицинской ваты. Колбу, в которой был экстракт, обмывают дважды по  $5 \text{ см}^3$  диэтилового эфира, фильтруя промывные порции диэтилового эфира через тот же слой безводного сульфата натрия, который затем дополнительно промывают  $5 \text{ см}^3$  диэтилового эфира.

Весь фильтрат (экстракты и промывные порции диэтилового эфира) собирают в аппарат Кудерна-Даниша, колбу с Г-образным или колбу ротационного испарителя. Если экстракт необходимо оставить на хра-

нение, то фильтрат собирают в колбу с притёртой пробкой вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

#### 10.4 Концентрирование экстракта

К аппарату Кудерна-Даниша, содержащему экстракт, полученный по 10.3, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню с температурой около 45°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 или обернуть стеклотканью). Экстракт упаривают до объёма, примерно, 0,5 см<sup>3</sup>. Удаление растворителя длится 15-20 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе.

Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают изнутри 3 см<sup>3</sup> диэтилового эфира, отсоединяют нижнюю пробирку с концентратом и её содержимое переносят в пробирку с притертой пробкой вместимостью 10 см<sup>3</sup>, фильтруя через 2 г безводного сульфата натрия, помещённого в воронку на подложку из обезжиренной ваты. Пробирку аппарата дважды обмывают внутри диэтиловым эфиром объёмами примерно по 2 см<sup>3</sup> и промывные порции диэтилового эфира также пропускают через тот же слой сульфата натрия, который затем дополнительно промывают порцией диэтилового эфира объёмом 2 см<sup>3</sup>.

Пробирку с фильтратом помещают на водяную баню с температурой 45 °С и её содержимое упаривают под струёй азота или воздуха почти досуха (примерно до 0,1 см<sup>3</sup>), следя за тем, чтобы эфир в процессе его упаривания не переохлаждался. После этого вынимают пробирку из бани и упаривают эфир досуха под слабой струёй азота или воздуха.

Если эфирный экстракт собирали в колбу с притертой пробкой, то после перенесения содержимого колбы в аппарат Кудерна-Даниша колбу ополаскивают дважды по 2-3 см<sup>3</sup> диэтилового эфира, промывные порции эфира 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 при температуре водяной бани 40 °С (следует избегать бурного кипения содержимого колбы) или с помощью ротационного испарителя.

#### 10.5 Этерификация МЦПА и 2,4-Д и извлечение эфиров

##### 10.5.1 Метилирование МПЦА и 2,4-Д (вариант 1)

10.5.1.1 В пробирку с сухим остатком эфирного экстракта вносят 1 см<sup>3</sup> комплекса бор трёхфтористый-метанол. Пробирку закрывают при-

тёртой пробкой и помещают на водяную баню с температурой  $(55\pm 2)$  °С на 20 мин.

10.5.1.2 Пробирку извлекают из водяной бани, охлаждают до комнатной температуры и вносят в неё 3 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, очищенной гексаном. Содержимое пробирки слегка перемешивают, добавляют 3 см<sup>3</sup> гексана, вновь перемешивают круговыми движениями и переносят содержимое пробирки полностью в делительную воронку вместимостью 10 или 25 см<sup>3</sup>, а в пробирку добавляют 2 см<sup>3</sup> гексана и ополаскивают стенки пробирки.

Воронку закрывают пробкой и энергично встряхивают в течение 2 мин. Дают смеси расслоиться, водный слой как можно полнее переносят в другую делительную воронку такой же вместимости, приливают в нее 2 см<sup>3</sup> гексана из пробирки и повторяют экстракцию. После расслоения водный слой отбрасывают, а гексановый экстракт переносят в первую воронку. К объединенному гексановому экстракту приливают 3 см<sup>3</sup> 0,5 %-ного раствора гидрокарбоната натрия. Делительную воронку закрывают пробкой, несколько раз встряхивают и после разделения слоёв водный слой отбрасывают. После этого гексановый экстракт промывают, встряхивая с 3 см<sup>3</sup> 10 %-ного раствора сульфата натрия. После разделения слоёв водный слой как можно полнее отбрасывают, а гексановый экстракт фильтруют через 1,0-1,5 г безводного сульфата натрия, помещенного в воронку на подложку из обезжиренной ваты и предварительно смоченного гексаном. Делительную воронку ополаскивают 2-3 раза по 0,5 см<sup>3</sup> гексана и пропускают промывные порции гексана через тот же слой безводного сульфата натрия, который затем дополнительно промывают 1 см<sup>3</sup> гексана. Фильтрат собирают в градуированную пробирку с притёртой пробкой вместимостью 5 см<sup>3</sup>. Объём фильтрата в пробирке доводят до 1,0 см<sup>3</sup> упариванием его струёй азота или очищенного воздуха на водяной бане при температуре от 65 °С до 70 °С.

#### 10.5.2 Этилирование МПЦА и 2,4-Д (вариант 2)

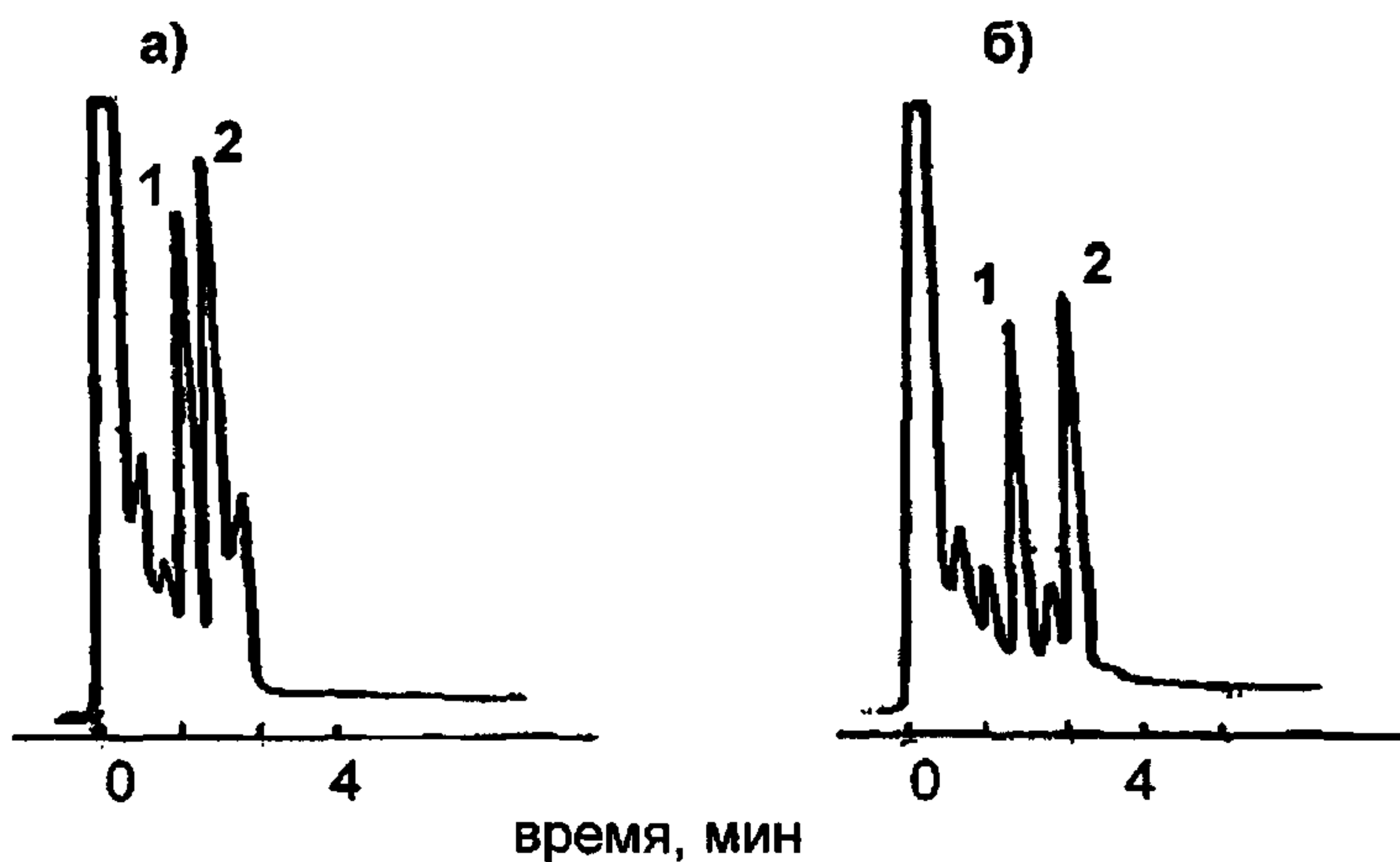
В пробирку с сухим остатком эфирного экстракта вносят 1 см<sup>3</sup> абсолютного этилового спирта и, после растворения сухого остатка, 0,5 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. Пробирку закрывают притёртой пробкой, содержимое пробирки перемешивают и помещают пробирку на водяную баню с температурой  $(85\pm 1)$  °С на 20 мин. Затем вынимают пробирку из водяной бани и далее извлекают и концентрируют эфиры согласно в 10.5.1.2.

Примечание – вместо пробирок процедура метилирования или этилирования может быть выполнена в V – виалах номинальной вместимостью 3-5 см<sup>3</sup>. В этом случае воду и гексан для первой экстракции добавляют поочередно.

## 10.6 Хроматографирование

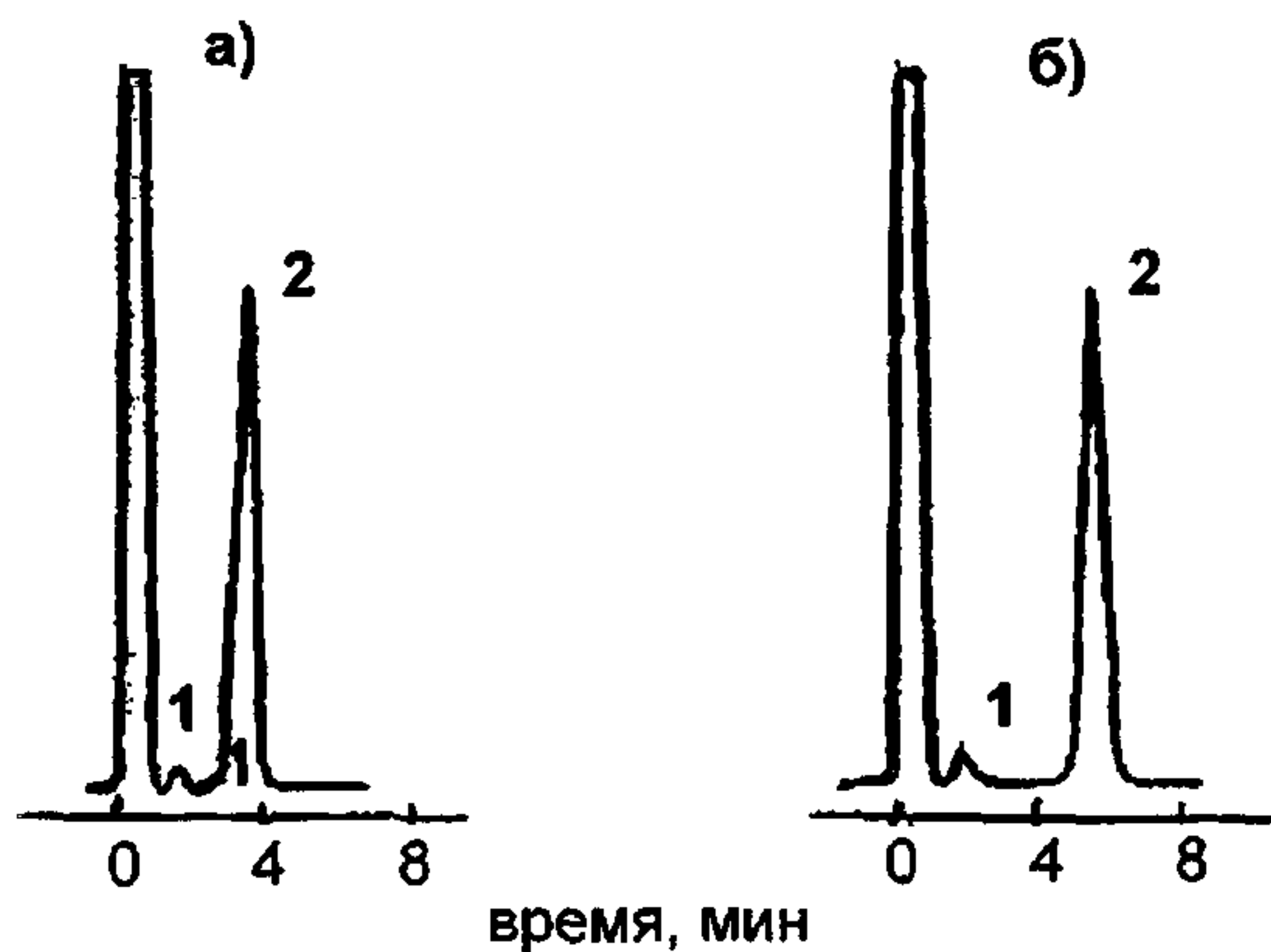
В испаритель хроматографа вводят аликвоту гексанового экстракта градуировочного образца (5-6 мм<sup>3</sup> при использовании набивной колонки и 2 мм<sup>3</sup> при использовании капиллярной колонки) и записывают хроматограмму. Устанавливают времена удерживания определяемых компонентов по результатам 2-3 хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно после выхода хроматографа на рабочий режим.

Характерные хроматограммы градуировочных образцов, содержащих метиловые эфиры МЦПА и 2,4-Д и этиловый эфир 2,4-Д при выполнении измерения с использованием набивных колонок и ЭЗД, представлены на рисунках 1 и 2 соответственно. На рисунках 3 и 4 представлены хроматограммы, полученные с использованием капиллярных колонок, ЭЗД и ПИД. Выполнение измерений МЦПА в пробах с концентрацией менее 100 мкг/дм<sup>3</sup>, которым соответствуют градуировочные образцы № 4 – 6, следует проводить только с использованием ПИД и капиллярных колонок. При более высоких концентрациях МЦПА допустимо определять по варианту 1 совместно с 2,4-Д на хроматографе с ЭЗД, используя как капиллярные, так и набивные колонки. При использовании разных детекторов вначале следует провести измерения с ЭЗД, затем с ПИД.



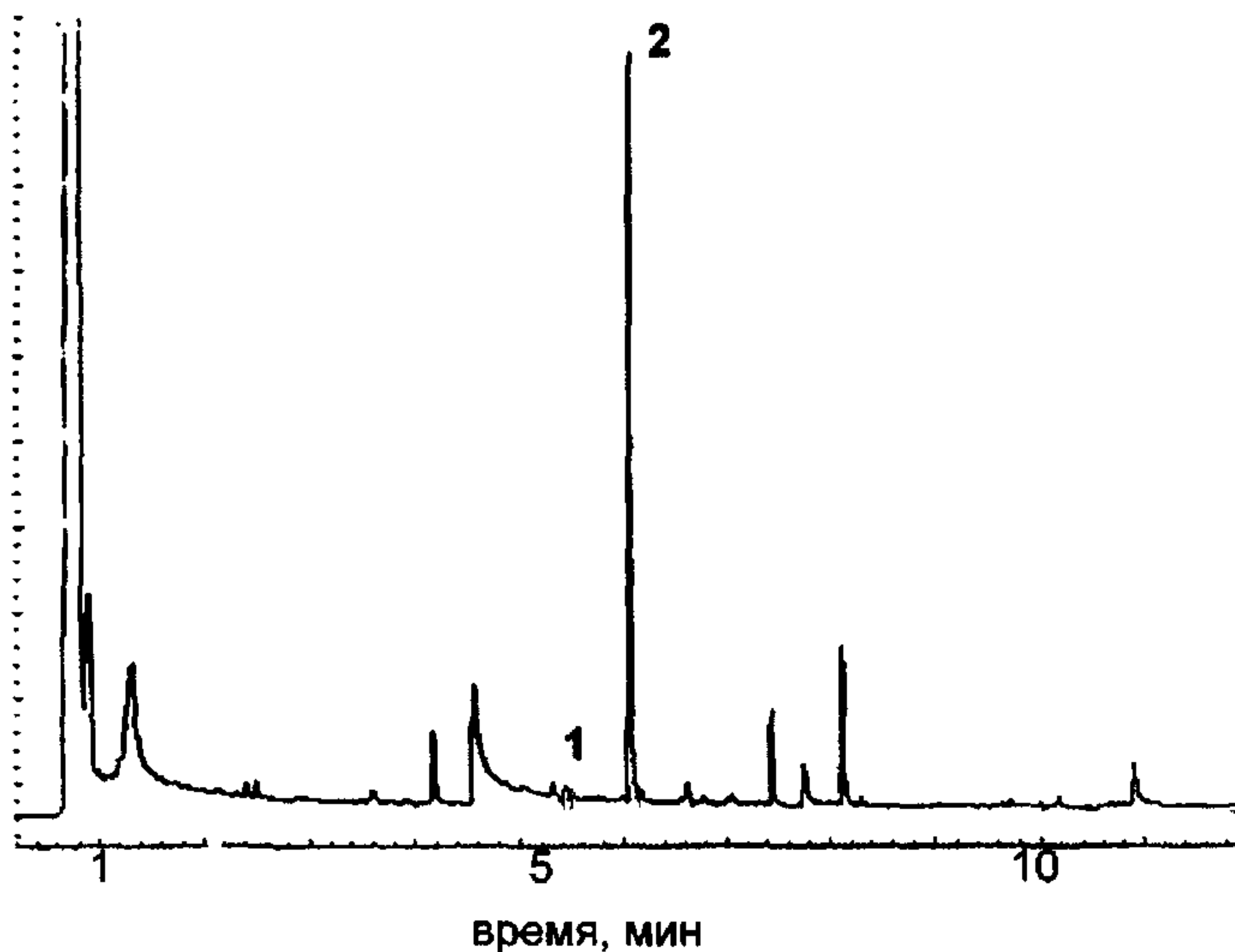
1 – МЦПА; 2 - 2,4-Д

Рисунок 1 - Хроматограммы метиловых эфиров МЦПА и 2,4-Д при использовании набивной колонки с неподвижной фазой SE-30 (а) и ХЕ-60 (б) и ЭЗД



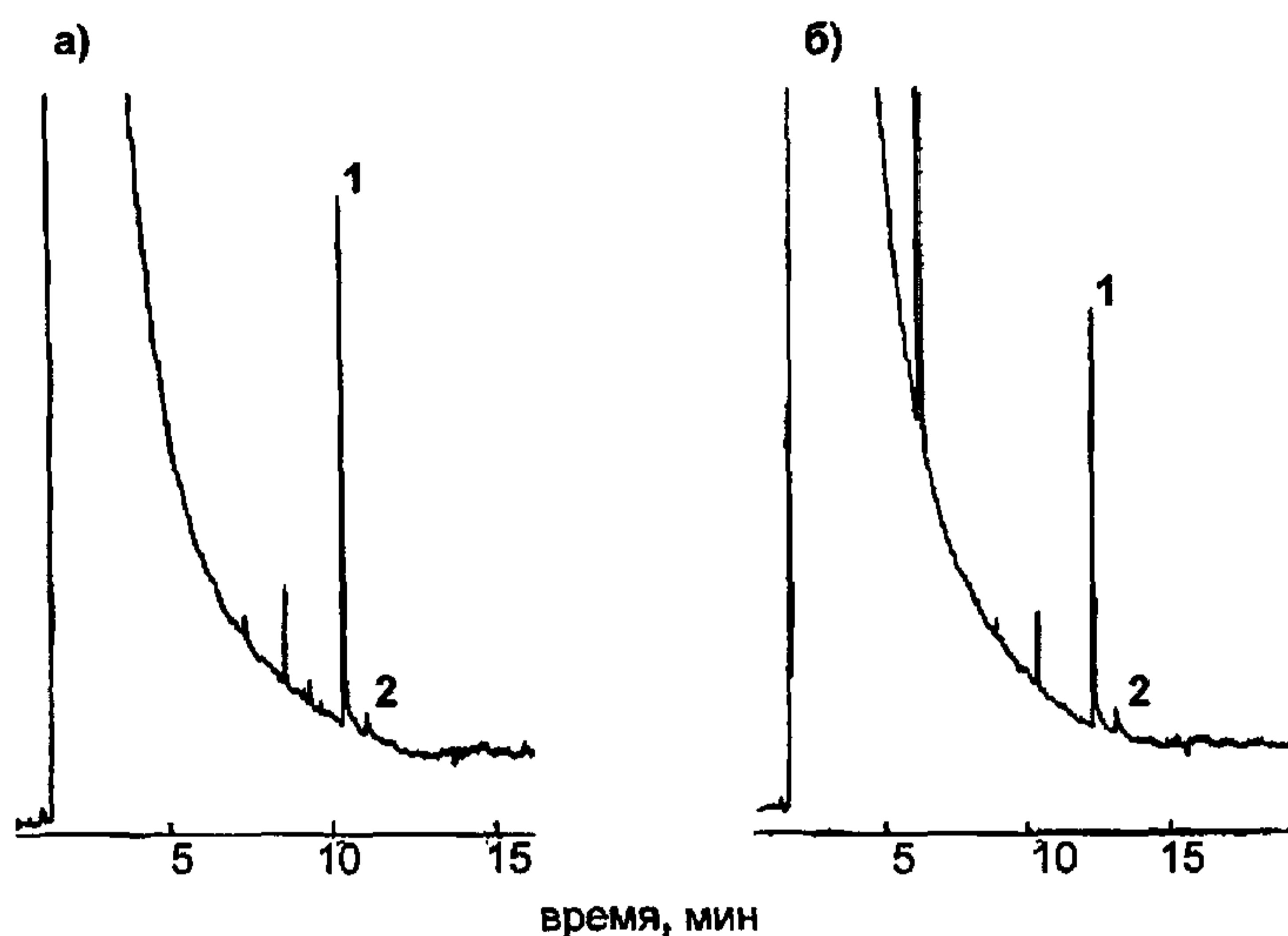
1- примесь; 2 – этиловый эфир 2,4-Д

Рисунок 2- Хроматограммы этилового эфира 2,4-Д при использовании набивных колонок с неподвижными фазами SE-30 (а) и XE-60 (б) и ЭЗД



1 – МЦПА; 2 - 2,4-Д

Рисунок 3 - Хроматограмма этиловых эфиров МЦПА и 2,4-Д при использовании капиллярной колонки с неподвижной фазой HP 50+ и ЭЗД



1 – МЦПА; 2 - 2,4-Д

Рисунок 4 - Хроматограммы метиловых эфиров (а) и этиловых эфиров (б) МЦПА и 2,4-Д при использовании капиллярной колонки с неподвижной фазой НР1701 и ПИД

После градуировочных образцов в испаритель хроматографа вводят гексановые экстракты, полученные при анализе пробы воды. Объемы вводимых в хроматограф аликвот градуировочного образца и пробы должны быть одинаковы. МЦПА и 2,4-Д идентифицируют, сравнивая времена удерживания их эфиров на хроматограмме градуировочного образца с временами удерживания пиков на хроматограммах проб. Хроматографирование каждого экстракта следует выполнить 2-3 раза. Если расхождение между параллельными измерениями высот (площадей пиков) не превышает 10 % от среднего значения, за результат принимают среднее значение. В противном случае продолжают измерения до получения результатов, отвечающих этому условию.

Если на хроматограмме пробы, полученной с использованием ПИД, при объеме экстракта  $1,0 \text{ см}^3$  пик метилового или этилового эфира МЦПА не обнаружен, либо его высота меньше, чем высота пика градуировочного образца № 4, экстракт из пробирки количественно переносят в V-виалу вместимостью  $1-2 \text{ см}^3$ , ополаскивая пробирку примерно  $0,2 \text{ см}^3$  гексана, и осторожно упаривают экстракт в виале до объема  $0,1$  или  $0,3 \text{ см}^3$  в зависимости от того, какому объему соответствует наименьшее деление виалы, и повторяют хроматографирование. Упаривание следует вести под слабым током воздуха без нагревания.



Оцифровка V-виал может быть неточной, поэтому для минимизации погрешности их следует предварительно откалибровать. Для этого взвешивают чистую, сухую V-виалу (без пробки) на весах высокого класса точности, приливают пипеткой дистиллированную воду до нужного деления шкалы так, чтобы нижний край мениска совпадал с делением шкалы и вновь взвешивают. Находят разницу масс пустой V-виалы и V-виалы с дистиллированной водой и принимают ее за объем, соответствующий данному делению. Процедуру повторяют 3-4 раза и за результат принимают среднее арифметическое из измеренных величин.

При выполнении хроматографического анализа следует использовать для идентификации и количественных измерений градуировочные образцы, для которых высоты (площади) пиков на хроматограммах наиболее близки к высотам (площадям) соответствующих пиков на хроматограммах экстрактов проб. Однако, при очень низких концентрациях МЦПА и 2,4-Д в пробе, для более корректной идентификации можно использовать дополнительно градуировочные образцы с более высокой их концентрацией.

Если высота (площадь) пика МЦПА и 2,4-Д на хроматограмме экстракта пробы превышает высоту (площадь) пика соответствующего пика на хроматограмме градуировочного образца № 8 (с наибольшей концентрацией), следует разбавить экстракт таким образом, чтобы концентрация определяемого компонента в разбавленном экстракте была ниже его концентрации в образце № 8, но выше концентрации в образце № 6.

### 10.7 Определение коэффициента потерь

В процессе проведения процедуры анализа проб воды (в том числе при упаривании экстрактов в случае измерения низких концентраций МЦПА с ПИД) происходит некоторая потеря МЦПА и 2,4-Д. Во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают концентрацию МЦПА и 2,4-Д, введен коэффициент  $b$ , учитывающий эти потери. Величина потерь зависит, главным образом, от применяемого оборудования для концентрирования экстрактов, в меньшей степени - от типа анализируемой природной воды, ее минерализации и т.д.

Для определения коэффициента потерь в две делительные воронки вносят по  $500 \text{ см}^3$  природной воды определенного типа. В одну из воронок пипеткой добавляют  $1,0 \text{ см}^3$  градуировочного раствора с массовой концентрацией МЦПА  $10,0 \text{ мкг/см}^3$  и  $2,0 \text{ см}^3$  градуировочного раствора массовой концентрацией 2,4-Д  $0,50 \text{ мкг/см}^3$ . Содержимое воронки перемешивают. Затем обе пробы анализируют по варианту 1 или варианту 2, применяя то оборудование для концентрирования экстрактов, которое используется в данной лаборатории.

## РД 52.24.438-2011

Описанную процедуру повторяют 3-4 раза. Рассчитывают коэффициенты потерь МЦПА и 2,4-Д по формуле

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

где  $C_d$  – массовая концентрация добавки МЦПА и 2,4-Д к пробе воды, мкг/дм<sup>3</sup>;

$X'$  – массовая концентрация МЦПА и 2,4-Д в пробе воды с добавкой (среднее арифметическое из 3-4 измерений), мкг/дм<sup>3</sup>;

$X$  – массовая концентрация МЦПА и 2,4-Д в пробе воды без добавки (среднее арифметическое из 3-4 определений), мкг/дм<sup>3</sup>.

Массовую концентрацию МЦПА и 2,4-Д в пробах воды с добавками и без добавок  $X'$  и  $X$ , соответственно, находят по формулам (2) или (3) при  $b=1$ .

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

Ориентировочные величины  $b$ , полученные при метрологической аттестации методики, составляют для МЦПА – 1,20, для 2,4-Д – 1,24 (с метилированием) и 1,27 (с этилированием).

### 10.8 Мешающие влияния и их устранение

Мешающее влияние ряда веществ (хлорорганические пестициды, эфиры галогенированных кислот, углеводороды и др.) практически устраняется при предварительной очистке пробы воды гексаном по 9.2.

Содержащиеся в этиловом спирте посторонние соединения в условиях этерификации по варианту 2 образуют неидентифицированные соединения, обуславливающие размытый хроматографический пик в области выхода пиков этиловых эфиров МЦПА и 2,4-Д при измерениях на ЭЗД. Очистка этилового спирта в значительной степени снижает это мешающее влияние и позволяет осуществлять определение 2,4-Д в виде этилового эфира. Однако, остающиеся в этиловом спирте после его очистки вещества существенно мешают определению МЦПА в виде этилового эфира из-за того, что отклик ЭЗД на этиловый эфир МЦПА невелик. Поэтому определение МЦПА в виде этилового эфира возможно только при использовании ПИД.

### 11 Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию МЦПА и 2,4-Д в анализируемой пробе воды  $X$ , мкг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формулам

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

или

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

где  $C_{\text{ст}}$  – массовая концентрация МЦПА и 2,4-Д в градуировочном образце, мкг/см<sup>3</sup>;

$S_x(h_x)$  – площадь, см<sup>2</sup>, (высота, см) пика метилового или этилового эфира МЦПА и 2,4-Д на хроматограмме пробы,

$V_1$  – объём гексанового экстракта эфиров МЦПА и 2,4-Д из анализируемой пробы, см<sup>3</sup>;

$S_{\text{ст}}(h_{\text{ст}})$  – площадь, см<sup>2</sup>, (высота, см) пика метилового или этилового эфира МЦПА и 2,4-Д на хроматограмме градуировочного образца;

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

$b$  – коэффициент, учитывающий потери МЦПА и 2,4-Д в процессе анализа;

$\eta$  – 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  $\Delta$  - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации МЦПА или 2,4-Д (см. таблицу 2).

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

12.2 Допустимо представлять результат в виде

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

где  $\pm \Delta_n$  - границы характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

Примечание - Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения  $\Delta_n = 0,84 \cdot \Delta$  с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля 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 Для проведения оперативного контроля погрешности в две делительные воронки помещают по 500 см<sup>3</sup> природной или очищенной сточной воды. В одну из воронок вносят добавку МЦПА и 2,4-Д, используя градуировочные растворы (см. 8.6). Добавка не должна превышать концентрацию МЦПА и 2,4-Д в исходной пробе более чем в два раза. Если в исходной пробе МЦПА и 2,4-Д отсутствуют, используют добавку, равную удвоенной минимально определяемой концентрации по используемому в лаборатории варианту определения.

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

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

где  $X'$  – результат контрольного измерения массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в пробе с известной добавкой, мкг/дм<sup>3</sup>;

$X$  – результат измерения массовой концентрации гербицида в рабочей пробе, мкг/дм<sup>3</sup>;

$C$  – концентрация добавки, мкг/дм<sup>3</sup>.

13.2.3 Норматив контроля погрешности  $K$ , мкг/дм<sup>3</sup> рассчитывают по формуле

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

где  $\Delta_{\text{лх}'}$  – значения характеристики погрешности результатов измерений установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в пробе с добавкой, мкг/дм<sup>3</sup>;

$\Delta_{\text{лх}}$  – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в рабочей пробе, мкг/дм<sup>3</sup>.

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

13.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$K_{\text{к}} \leq K, \quad (8)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

## 14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

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

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

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

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

**Приложение А  
(обязательное)**

**Методика приготовления аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4-Д для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д газохроматографическим методом**

**А.1 Назначение и область применения**

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4-Д, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в природных и очищенных сточных водах газохроматографическим методом.

**А.2 Метрологические характеристики**

Аттестованное значение массовой концентрации МЦПА или 2,4-Д в аттестованных растворах АР-МЦПА и АР-2,4-Д составляет  $1,00 \text{ мг/см}^3$ , границы погрешности установления аттестованного значения массовой концентрации при принятой вероятности  $P=0,95$  равны  $\pm 0,011 \text{ мг/см}^3$ .

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

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

А.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью  $50 \text{ см}^3$  – 2 шт.

А.3.3 Пипетка градуированная 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью  $5 \text{ см}^3$  – 1 шт.

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

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

**А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов**

А.4.1 Государственные стандартные образцы (далее – ГСО): ГСО 7648-99 или ГСО 9105-2008 состава 2,4-Д (2,4-Д, кислота); ГСО 8627-2004 состава МЦПА или препараты МЦПА и 2,4-Д гарантированной сте-

пени чистоты, импортные с содержанием основного вещества не менее 99 %.

А.4.2 Ацетон по ТУ 2633-039-44493179-00, ос.ч.

### А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.5.1 Перед проведением операций по приготовлению растворов необходимо препараты МЦПА и 2,4-Д и ацетон выдержать в течение двух часов в рабочем помещении.

А.5.2 Для приготовления аттестованных растворов АР-МЦПА и АР- 2,4-Д на весах высокого класса точности отвешивают с точностью до четвертого знака после запятой 0,050 г каждого из препаратов.

Количественно переносят навески из бюксов через воронки в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, тщательно промывая бюксы ацетоном из пипетки. Добавляют в колбу примерно на 3/4 объема ацетон и растворяют препараты в течение 2 ч, затем доводят до метки ацетоном и перемешивают.

Полученным растворам приписывают массовую концентрацию МЦПА и 2,4-Д 1,00 мг/см<sup>3</sup>.

### А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4Д

Аттестованное значение массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д, мг/см<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V}, \quad (\text{A.1})$$

где  $m$  – масса навески МЦПА или 2,4-Д, г;  
 $V$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>.

Расчет погрешности приготовления аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4-Д,  $\Delta$ , мг/см<sup>3</sup> выполняют по формуле

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

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

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

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

## **РД 52.24.438-2011**

$\Delta_v$  – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см<sup>3</sup>.

Погрешность приготовления аттестованных растворов АР-МЦПА и АР-2,4-Д равна

$$\Delta = 1,00 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,0002}{0,050}\right)^2 + \left(\frac{0,12}{50}\right)^2} = 0,011 \text{ мг/см}^3.$$

### **А.7 Требования безопасности**

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

### **А.8 Требования к квалификации операторов**

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

### **А.9 Требования к маркировке**

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, величины массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в растворе, погрешности ее установления и даты приготовления.

### **А.10 Условия хранения**

Аттестованные растворы АР-МЦПА и АР-2,4-Д следует хранить в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 6 мес.





**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](mailto:ghi@aanet.ru)

**СВИДЕТЕЛЬСТВО**

об аттестации методики измерений № 438.01.00175-2010

Методика измерений массовой концентрации МЦПА и 2,4-Д в водах газохроматографическим методом,

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

и регламентированная РД 52.24.438-2011 Массовая концентрация МЦПА и 2,4-Д в водах. Методика измерений газохроматографическим методом (32 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96-2009.

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 1-4.

Таблица 1 – Диапазон измерений массовой концентрации 2,4-Д, значения характеристик погрешности и ее составляющих при принятой вероятности  $P=0,95$

| Вариант измерения | Диапазон измерений массовых концентраций<br>$X$ , мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)<br>$\sigma_r$ , мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)<br>$\sigma_R$ , мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель правильности (границы систематической погрешности)<br>$\pm\Delta_c$ , мкг/дм <sup>3</sup> | Показатель точности (границы погрешности)<br>$\pm\Delta$ , мкг/дм <sup>3</sup> |
|-------------------|---|--|--|--|--|
| 1                 | От 0,05 до 2,0 включ.   | $0,002+0,08 \cdot X$   | $0,003+0,098 \cdot X$  | $0,003+0,078 \cdot X$  | $0,007+0,20 \cdot X$   |
| 2                 | От 2,0 до 10,0 включ.<br>Св. 10,0 до 60,0 включ                       | $0,3+0,022 \cdot X$<br>$0,05 \cdot X$  | $0,4+0,031 \cdot X$<br>$0,07 \cdot X$  | $0,3+0,025 \cdot X$<br>$0,07 \cdot X$  | $0,8+0,062 \cdot X$<br>$0,16 \cdot X$  |

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

| Диапазон измерений массовых концентраций<br>$X, \text{мкг/дм}^3$ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)<br>$\sigma_r, \text{мкг/дм}^3$ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)<br>$\sigma_R, \text{мкг/дм}^3$ | Показатель правильности (границы систематической погрешности)<br>$\pm\Delta_c, \text{мкг/дм}^3$ | Показатель точности (границы погрешности)<br>$\pm\Delta, \text{мкг/дм}^3$ |
|--|---|---|---|---|
| От 3,0 до 200 включ.   | $0,7+0,06 \cdot X$  | $0,9+0,08 \cdot X$  | $0,7+0,06 \cdot X$  | $1,8+0,16 \cdot X$  |

Таблица 3 - Диапазон измерений массовой концентрации 2,4-Д, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности  $P=0,95$

| Вариант измерения | Диапазон измерений массовых концентраций,<br>$X, \text{мкг/дм}^3$ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r, \text{мкг/дм}^3$ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R, \text{мкг/дм}^3$ |
|-------------------|---|--|--|
| 1                 | От 0,05 до 2,0 включ.   | $0,006+0,22 \cdot X$   | $0,008+0,27 \cdot X$   |
| 2                 | От 2,0 до 10,0 включ.<br>Св. 10,0 до 60,0 включ.                  | $0,3+0,022 \cdot X$<br>$0,14 \cdot X$  | $0,4+0,031 \cdot X$<br>$0,19 \cdot X$  |

Таблица 4 - Диапазон измерений массовой концентрации МЦПА, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности  $P=0,95$

| Диапазон измерений массовых концентраций<br>$X, \text{мкг/дм}^3$ | Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости)<br>$\sigma_r, \text{мкг/дм}^3$ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \text{мкг/дм}^3$ |
|--|---|---|
| От 3,0 до 200 включ.   | $1,9+0,17 \cdot X$  | $2,5+0,22 \cdot X$  |

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 52.24.438-2011.

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

Дата выдачи свидетельства 07.09.2010 г.

Директор

А.М. Никаноров

Главный метролог

А.А. Назарова

