МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу
окружающей среды (Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД
52.24.459–
2012

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЭПТАМА, МОЛИНАТА, ТРИАЛЛАТА, ТИОБЕНКАРБА В ВОДАХ

Методика измерений газохроматографическим методом

Ростов-на-Дону
2012

Предисловие

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

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

3 СОГЛАСОВАН с ФГБУ «НПО «Тайфун» 27.03.2012
и УМЗА Росгидромета 05.05.2012

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 10.05.2012

5 АТТЕСТОВАН ФГБУ «ГХИ», свидетельство об аттестации методики измерений № 459.01.00175-2011 от 09.06.2011

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ФГБУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.459-2012 от 18.06.2012

Внесен в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора за номером ФР.1.31.2013.15874

7 ВЗАМЕН РД 52.24.459-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации эптама, молината, триаллата, тиобенкарба в поверхностных водах суши газохроматографическим методом»

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2012

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 5
5 Метод измерений 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 6
8 Требования к условиям измерений 6
9 Подготовка к выполнению измерений, в том числе отбор проб 7
9.1 Отбор и хранение проб 7
9.2 Приготовление растворов и реактивов 7
9.3 Приготовление фильтра для очистки воздуха 7
9.4 Подготовка набивной колонки 8
9.5 Подготовка хроматографа 8
9.6 Приготовление градуировочных растворов эптама, молината, триаллата, тиобенкарба 9
10 Порядок выполнения измерений 11
10.1 Выполнение холостого опыта 11
10.2 Извлечение тиокарбаматов из воды 11
10.3 Концентрирование экстракта 12
10.4 Хроматографирование экстракта 12
10.5 Определение коэффициентов учета потерь тиокарбаматов 14
10.6 Устранение мешающих влияний 14
11 Обработка результатов измерений 15
12 Оформление результатов измерений 15
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 16
13.1 Общие положения 16
13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 16
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 17

Введение

Гербициды-тиокарбаматы широко применяются в агрохимической практике для борьбы с сорной растительностью в посевах различных культур. Такие тиокарбаматы, как эптам (ЕРТК, ЭПТК, ализор, алирокс), молинат (ялан, ордрам), триаллат (авадекс BW), тиобенкарб (сатурн, бентиокарб), включены в приоритетный перечень пестицидов, подлежащих контролю в природнных водах.

Таблица 1 - Предельно допустимые концентрации (ПДК) тиокарбаматов

Тиокарбамат	Химическое название	ПДК, мкг/дм^3, для воды водных объектов	
		культурно-бытового и хозяйственно- питьевого водопользования	рыбохозяйственного назначения
Эптам	N,N-дипропил-S-этилтиокарбамат	50	0,08
Молинат	S-этил-N-гексаметиленимино-тиокарбамат	70	0,7
Триаллат	N,N-диизопропил-S-(2,3,3-трихлораллил)тиокарбамат	30	0,4
Тиобенкарб	5-(4-хлорбензил)-N,N-диэтилтиокарбамат	-	0,2

Минимально определяемые по настоящей методике концентрации тиокарбаматов выше их ПДК для водных объектов рыбохозяйственного назначения, однако она основана на несложной, приемлемой для серийных измерений схеме анализа и позволяет определять с достаточной чувствительностью концентрацию тиокарбаматов в воде водных объектов культурно-бытового и хозяйственно-питьевого водопользования, а также оценивать высокое и экстремально высокое загрязнение водных объектов рыбохозяйственного назначения.

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЭПТАМА, МОЛИНАТА, ТРИАЛЛАТА, ТИОБЕНКАРБА В ВОДАХ
Методика измерений газохроматографическим методом

Дата введения – 2012–07–10

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации тиокарбаматов – эптама, молината, триаллата в диапазоне от 4,0 до 100 мкг/дм^3, тиобенкарба в диапазоне от 6,0 до 150 мкг/дм^3 в пробах природных и очищенных сточных вод газохроматографическим методом.

1.2 Допускается выполнение измерений массовых концентраций эптама, молината, триаллата и тиобенкарба в пробах воды, превышающих верхний предел указанных выше диапазонов, при разбавлении гексанового экстракта в соответствии с 10.4.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

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

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

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

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

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

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

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

3 Требования к показателям точности измерений

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

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

Тиокарбамат	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Эптам	О т 4,0 до 100 включ.	0,2+0,057·X	0,2+0,086·X	0,1+0,069·X	0,4+0,18·X
Молинат	О т 4,0 до 100 включ.	0,061·X	0,091·X	0,073·X	0,19·X
Триаллат	О т 4,0 до 100 включ.	0,2+0,042·X	0,2+0,063·X	0,2+0,050·X	0,5+0,13·X
Тиобенкарб	О т 6,0 до 150 включ.	0,6+0,035·X	0,8+0,052·X	0,7+0,042·X	1,7+0,11·X

При выполнении измерений массовой концентрации эптама, молината, триаллата свыше 100 мкг/дм^3 и тиобенкарба свыше 150 мкг/дм^3 при разбавлении гексанового экстракта погрешности измерений не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 2 зависимостям.

Предел обнаружения эптама, молината, триаллата составляет 1 мкг/дм^3, тиобенкарба - 2 мкг/дм^3.

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

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

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

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

4.1.5 Стандартные образцы чистых веществ (далее – СО) эптама, молината, триаллата, тиобенкарба, импортные, с содержанием основного вещества не менее 97 %.

4.1.6 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ – 4 шт.; 100 $см^3$ – 4 шт.

4.1.7 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или пробирки градуированные исполнения 2 с ценой деления 0,1 $см^3$ с притертыми пробками по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$ – 5 шт.

4.1.8 Пробирки градуированные исполнения 2 с притертыми пробками с ценой деления 0,1 $см^3$ по ГОСТ 1770-74 вместимостью 5 $см^3$ – 10 шт.

4.1.9 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1,2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ – 10 шт.; 2 $см^3$ – 6 шт.; 5 $см^3$ –3 шт.

4.1.10 Цилиндры мерные исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 $см^3$ – 1 шт.; 25 $см^3$ – 1 шт.; 100 $см^3$ – 1 шт.; 500 $см^3$ – 1 шт.

4.1.11 Колбы Кн исполнения 1, ТС, по ГОСТ 25336-82 с притертыми пробками вместимостью: 50 $см^3$ – 10 шт., 100 $см^3$ – 2 шт

4.1.12 Воронки делительные типа ВД исполнения 1, 3 по ГОСТ 25336-82 вместимостью 1000 $см^3$ – 4 шт.

4.1.13 Воронки лабораторные, тип В, по ГОСТ 25336-82 диаметром 36 мм – 10 шт.

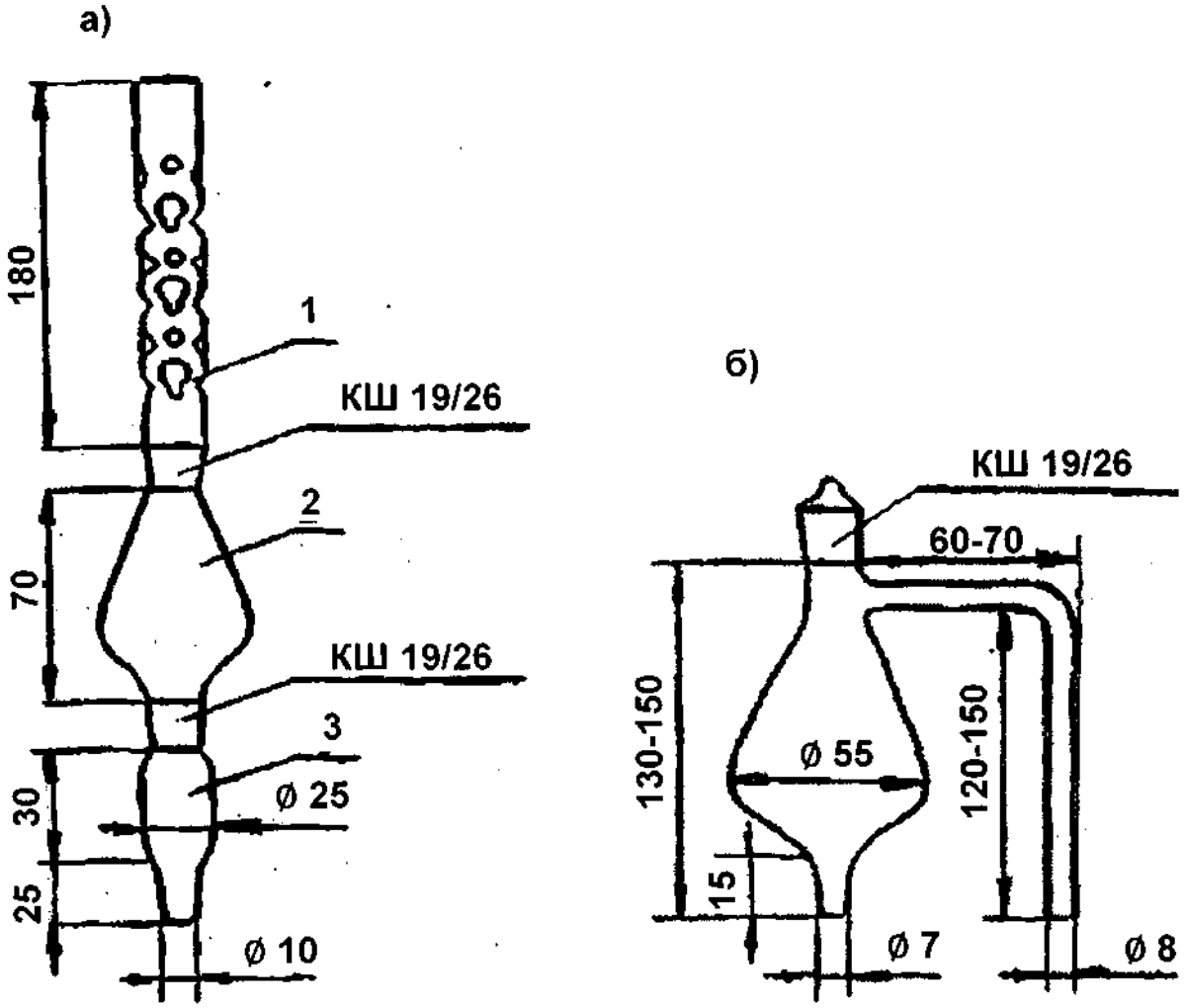
4.1.14 Стаканы, тип В, исполнения 1 по ГОСТ 25336-82, вместимостью: 50 $см^3$ – 10 шт., 600 $см^3$ или 1000 $см^3$ – 4 шт.

4.1.15 Колонка хроматографическая стеклянная длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм.

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

или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 $см^3$ (см. рисунок 1б) – 4 шт.

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



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

Рисунок 1- Устройства для концентрирования экстрактов

4.1.17 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82: СВ-19/9 или СВ-14/8 – 4 шт., СН-85/15- 1 шт.

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

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

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

4.1.21 Пипетки Пастера по ТУ 9464-001-52876351-2000 – 10 шт.

4.1.22 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 диаметром 4-5 мм – 10 шт.

4.1.23 Стекла часовые или фольга алюминиевая.

4.1.24 Ложка фарфоровая № 1 по ГОСТ 9147-80.

4.1.25 Посуда стеклянная для отбора проб и хранения растворов и реактивов вместимостью 25, 100, 250, 500, 1000 см^3.

4.1.26 Воздушный компрессор любого типа для питания детектора газового хроматографа или воздух газообразный по ГОСТ 9.010-80.

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

4.1.28 Микрокомпрессор аквариумный любого типа.

4.1.29 Насос вакуумный любого типа.

4.1.30 Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа.

4.1.31 Шкаф сушильный общелабораторного назначения с диапазоном температур до 200 °С.

4.1.32 Баня водяная любого типа.

4.1.33 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

4.1.34 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 Хроматон N-AW-HMDS (или N-Super) или Хромосорб W-HP (фракция 0,125 – 0,16 мм или 0,16 – 0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы SE-30 или с 3 % неподвижной фазы OV-17

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

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

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

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

4.2.6 Универсальная индикаторная бумага pH 1-12 по ТУ 6-09-1181-76.

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

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

4.2.9 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.10 Стеклоткань или стекловата по ГОСТ 10146-74.

4.2.11 Вата медицинская по ГОСТ 5556-81.

4.2.12 Трубки 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 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации тиокарбаматов газохроматографическим методом основано на их извлечении из воды экстракцией гексаном, концентрировании экстракта и количественном определении с использованием азотселективного (термоионного или термоаэрозольного) детектора.

Идентификацию определяемых тиокарбаматов осуществляют по временам удерживания. Количественный расчёт содержания

определяемых веществ в пробе воды проводят по соотношению высот или площадей их пиков на хроматограммах градуировочных растворов и экстрактов проб воды.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации эптама, молината, триаллата, тиобенкарба в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

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

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

6.4 Выполнение измерений следует проводить при наличии вытяжной вентиляции. Оператор, выполняющий определение, должен быть проинструктирован о специфических мерах предосторожности при работе с гербицидами-тиокарбаматами.

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

6.6 Градуировочные растворы и сливы органических растворителей, содержащих определяемые вещества 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 трёх 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±5) °С ;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока в сети питания (50±1) Гц.

9 Подготовка к выполнению измерений, в том числе отбор проб

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб воды осуществляют 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 пробоотборного устройства пробу переносят в стеклянные бутыли вместимостью 0,5 - 1 дм^3 и закрывают притёртыми стеклянными или обёрнутыми тефлоновой пленкой корковыми или полиэтиленовыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды и резиновых пробок не допускается. Пробы не фильтруют и не консервируют.

Пробы воды, предназначенные для определения в них тиокарбаматов, следует анализировать как можно быстрее после отбора. Допускается хранить пробы при температуре от 5 ^{o}С до 7 ^{o}С не более 3 сут. Перед проведением анализа пробы в этом случае подогревают до комнатной температуры.

Гексановые экстракты, осушенные безводным сульфатом натрия, в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре от 5 ^{o}С до 7 °С не более 1 мес.

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Сульфат натрия безводный

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

9.2.2 Соляная кислота, водный раствор 1:1

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

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 примерно на 3-4 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

Стеклянную хроматографическую колонку с внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м промывают последовательно ацетоном и н-гексаном, сушат при температуре от 110 ^{o}C до 120 ^{o}C в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой SE-30 или OV-17.

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.

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

9.5 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации. После кондиционирования колонки её подсоединяют также и к детектору, устанавливают расход газа-носителя (азота) через колонку от 35 до 45 см^3/мин и проверяют герметичность соединений.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа. После выхода прибора на рабочий режим вводят несколько раз по 5 мм^3 градуировочного образца тиокарбаматов № 3 или № 4 (9.7) и проверяют эффективность разделения последних.

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

Хроматографирование смеси эптама, молината, триаллата и тиобенкарба осуществляют при программировании температуры колонки:

- температура испарителя……от 190 °С до 220 °С;

- начальная температура колонки……от 140 °С до 150 °С;
- продолжительность начальной изотермы……1 мин;
- скорость подъёма температуры……...от 20 до 25 град/мин;
- конечная температура колонки……..от 230 °С до 250 °С;
- продолжительность конечной изотермы….до выхода всех веществ.

Хроматографирование смесей эптама и молината или триаллата и тиобенкарба можно осуществлять в изотермическом режиме.

В случае смеси эптама и молината:

- температура испарителя……..от 180 °С до 200 °С;
- температура колонки……от 160 °С до 170 °С.

В случае смеси триаллата и тиобенкарба:

- температура испарителя……..от 230 °С до 240 °С;
- температура колонки……от 215 °С до 225 °С.

Прочие условия хроматографирования одинаковы для всех случаев:

- температура детектора, солевого источника (генератора аэрозоля), расход азота на поддув детектора, соотношение расходов водорода и воздуха - в соответствии с руководством по эксплуатации используемого хроматографа и детектора;
- расход азота через колонку от 30 до 50 см^3/мин;
- скорость диаграммной ленты (при использовании самописца)..……от 240 до 600 мм/ч;
- рабочий предел измерений на усилителе - в зависимости от измеряемых концентраций.

9.6 Приготовление градуировочных растворов эптама, молината, триаллата, тиобенкарба

9.6.1 Градуировочные растворы эптама, молината, триаллата, тиобенкарба готовят из СО соответствующих веществ. Для приготовления градуировочных растворов № 1 на весах высокого класса точности взвешивают по (0,0250±0,0005) г каждого из тиокарбаматов. Навески количественно переносят в мерные колбы с притертой пробкой вместимостью 100 см^3, растворяют примерно в 50 см^3 ацетона и доводят объём раствора до метки на колбе ацетоном спустя 3 ч после растворения навески. Полученным растворам приписывают концентрацию каждого тиокарбамата 250 мкг/см^3.

Растворы хранят в герметично закрытых склянках в холодильнике не более 6 мес.

9.6.2 Для приготовления градуировочных растворов № 2 отбирают пипетками вместимостью 2 см^3 по 2,0 см^3 каждого из градуировочных растворов тиокарбаматов № 1, помещают их в мерные колбы вместимостью 25 см^3, доводят объём раствора в каждой колбе до метки ацетоном и перемешивают. Полученным растворам приписывают концентрацию каждого тиокарбамата 20,0 мкг/см^3.

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

9.6.3 Границы погрешности приготовления градуировочных растворов тиокарбаматов не превышают ± 4 %.

9.7 Приготовление градуировочных образцов

Градуировочные образцы тиокарбаматов готовят в мерных колбах с притертыми пробками вместимостью 10 см^3, отмеривая градуированными пипетками вместимостью 1, 2 и 5 см^3 указанные в таблице 3 объёмы градуировочных растворов соответствующих концентраций и помещая их в одну и ту же колбу. Объём смеси доводят до метки ацетоном. Приписываемое каждому тиокарбамату значение массовой концентрации в смеси приведено в таблице 3. Градуировочные образцы хранят в холодильнике в плотно закрытых склянках не более 1 мес.

Если нет необходимости определять все четыре тиокарбамата, допускается вводить в градуировочный образец только те тиокарбаматы, которые подлежат определению.

Таблица 3 – Схема приготовления градуировочных образцов

Номер градуировочного образца	Состав градуировочного образца	Концентрация градуировочного раствора тиокарбамата, используемого для приготовления градуировочного образца, мкг/см^3	Объем (см^3) градуировочного раствора тиокарбамата, вносимый в мерную колбу вместимостью 10 см^3	Массовая концентрация тиокарбамата в градуировочном образце, мкг/см^3
1	Эптам	20,0	1,0	2,0
	Молинат	20,0	1,0	2,0
	Триаллат	20,0	1,0	2,0
	Тиобенкарб	20,0	1,5	3,0
2	Эптам	20,0	2,0	4,0
	Молинат	20,0	2,0	4,0
	Триаллат	20,0	2,0	4,0
	Тиобенкарб	20,0	3,0	6,0
3	Эптам	250	0,4	10
	Молинат	250	0,4	10
	Триаллат	250	0,4	10
	Тиобенкарб	250	0,6	15
4	Эптам	250	0,8	20
	Молинат	250	0,8	20
	Триаллат	250	0,8	20
	Тиобенкарб	250	1,2	30
5	Эптам	250	2,0	50
	Молинат	250	2,0	50
	Триаллат	250	2,0	50
	Тиобенкарб	250	3,0	75
Примечание - При отсутствии мерных колб вместимостью 10 см^3 допускается использовать для приготовления градуировочных образцов градуированные пробирки вместимостью 10 см^3.				

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Выполнение холостого опыта

Холостой опыт проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты применяемых реактивов и материалов. Для выполнения холостого опыта берут 500 см^3 дистиллированной воды и анализируют её согласно 10.2 – 10.4.

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

10.2 Извлечение тиокарбаматов из воды

Цилиндром отмеривают аликвоту пробы нефильтрованной природной воды объёмом 500 см^3, помещают ее в делительную воронку и подкисляют раствором соляной кислоты 1:1 до pH 3–4 по универсальной индикаторной бумаге. Затем в делительную воронку мерным цилиндром вместимостью 10 см^3 или 25 см^3 вносят 10 см^3 гексана. Закрывают делительную воронку пробкой и экстрагируют пробу, встряхивая в течение 5 мин.

После экстракции содержимому делительной воронки дают расслоиться от 15 до 30 мин. Затем водную фазу переносят в стакан, а гексановый экстракт – в стакан вместимостью 50 см^3. Стакан накрывают часовым стеклом или промытой ацетоном алюминиевой фольгой. Пробу воды возвращают в делительную воронку и ещё раз экстрагируют 10 см^3 гексана в течение 5 мин. После расслоения водный слой отбрасывают, а гексановый экстракт объединяют с первым экстрактом в стакане.

К объединённому гексановому экстракту при непрерывном помешивании стеклянной палочкой добавляют безводный сульфат натрия в количестве от 2 до 5 г (в зависимости от степени эмульгированности экстракта) и затем фильтруют экстракт через слой безводного сульфата натрия (примерно, 3 г), помещенного в воронку на подложку из обезжиренной ваты и предварительно смоченного гексаном до появления первой капли. Для обезжиривания ваты ее промывают гексаном, а затем высушивают и хранят в плотно закрытом бюксе.

Делительную воронку ополаскивают изнутри 10 см^3 гексана, переносят эту порцию гексана из делительной воронки в стакан, в котором был объединённый экстракт, обмывают ею стенки стакана и находящийся в нем сульфат натрия и также фильтруют через слой сульфата натрия в воронке. Стакан и находящийся в нем сульфат натрия ещё раз ополаскивают 10 см^3 гексана, который также фильтруют через ту же воронку с сульфатом натрия.

Весь фильтрат (экстракты и промывные порции гексана) собирают в аппарат Кудерна-Даниша или другое устройство для концентрирования экстрактов. Если экстракт необходимо оставить на хранение, то фильтрат собирают в колбу с притёртой пробкой вместимостью 50 $см^3$.

10.3 Концентрирование экстракта

К аппарату Кудерна-Даниша, содержащему полученный по 10.2 гексановый экстракт, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре от 90 °С до 95 °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 $см^3$. Удаление растворителя длится от 10 до 20 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе.

Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают изнутри 3 $см^3$ гексана и отсоединяют нижнюю пробирку с концентратом. Концентрат количественно переносят в градуированную пробирку вместимостью 5 $см^3$, ополаскивая пробирку устройства для концентрирования 1 $см^3$ гексана, и затем упаривают экстракт до объёма 1,0 $см^3$ под струёй азота или очищенного воздуха, слегка подогревая пробирку. Аликвоту концентрата объёмом 5 $мм^3$ вводят в хроматограф для определения тиокарбаматов.

Если фильтрат гексанового экстракта собирали в колбу с притёртой пробкой, то после перенесения содержимого колбы в аппарат Кудерна-Даниша колбу ополаскивают дважды гексаном объёмами по 3 $см^3$, промывные порции 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 под струёй азота или очищенного воздуха при температуре водяной бани около 60 ^{o}С или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 35 ^{o}С).

10.4 Хроматографирование экстракта

Хроматографирование концентрата экстракта, полученного по 10.3, осуществляют на хроматографе, подготовленном в соответствии с 9.5 и снабжённом колонкой с неподвижной фазой OV-17 или SE-30.

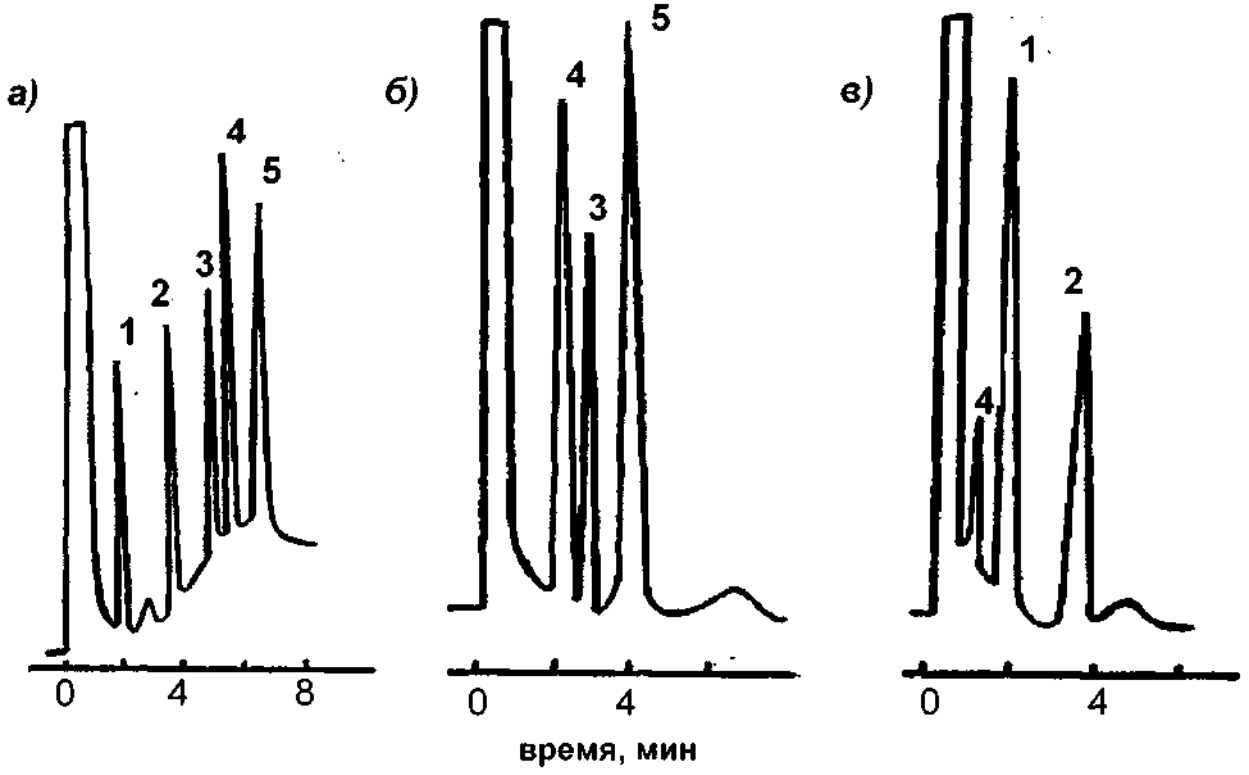
В испаритель хроматографа вводят 4 – 5 $мм^3$ градуировочного образца № 3 или № 4 (см. 9.7) и записывают хроматограмму. Устанавливают времена удерживания тиокарбаматов по результатам трёх хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом измерений после выхода хроматографа на рабочий режим.

Затем в испаритель хроматографа 2-3 раза вводят аликвоту (5 мм^3) концентрата экстракта пробы. Определяемые тиокарбаматы идентифицируют, сравнивая их времена удерживания на хроматограмме градуировочного образца с временами удерживания на хроматограммах проб.

Для выполнении количественных расчетов следует выбирать такие градуировочные образцы, в которых массовые концентрации тиокарбаматов наиболее близки к их концентрациям в гексановых экстрактах проб. Объёмы вводимых в хроматограф аликвот градуировочного образца и пробы должны быть одинаковы.

Если концентрация одного или нескольких тиокарбаматов в экстракте пробы превышает их концентрацию в градуировочном образце № 5, следует повторить хроматографирование, разбавив экстракт гексаном таким образом, чтобы концентрация тиокарбаматов в нем находилась в пределах концентраций в градуировочных образцах № 3 и № 5.

На рисунке 2 представлены хроматограммы экстракта природной воды с добавкой тиокарбаматов при различных условиях хроматографирования.



а) - в режиме программирования температуры колонки; б) и в) - в изотермическом режиме при температуре колонки 220 °С и 165 °С, соответственно;
1 - эптам; 2 - молинат; 3 - триаллат; 4 - соэкстрагировавшиеся вещества; 5 – тиобенкарб

Рисунок 2 - Хроматограммы экстракта природной воды с добавкой тиокарбаматов

10.5 Определение коэффициентов учета потерь тиокарбаматов

В процессе анализа проб воды происходит некоторая потеря определяемых тиокарбаматов. Поэтому, во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают массовую концентрацию того или иного тиокарбамата, введен коэффициент b, учитывающий эти потери. Величина потерь тиокарбаматов, главным образом, зависит от природы определяемых веществ, а также от вида устройств, применяемых для концентрирования экстрактов, меньшее влияние оказывает тип анализируемой воды.

Для определения коэффициентов b в две делительные воронки вносят по 500 см^3 природной воды определенного типа. В одну из проб пипеткой вносят 1,0 см^3 раствора градуировочного образца тиокарбаматов № 2 или № 3 (см. 8.7) и содержимое делительной воронки перемешивают встряхиванием. Затем обе пробы анализируют согласно 9.2 – 9.4, применяя то устройство для концентрирования экстрактов, а также вариант хроматографирования, которые обычно применяются в данной лаборатории.

Пробы воды, как с добавками, так и без добавок, анализируют в трёх повторностях. Рассчитывают коэффициенты b по формуле

$$b = \frac{\tilde{N}_{ä}}{X' - X}, \qquad (1)$$

где $C_д$ – массовая концентрация добавки тиокарбамата к пробе воды, мкг/дм^3;

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

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

Массовую концентрацию тиокарбамата в пробах воды с добавками и без добавок X' и X, соответственно, находят по формулам (2) и (3) при b=1.

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

Ориентировочные величины коэффициента b, полученные при метрологической аттестации методики, составляют для: эптама – 1,21, молината – 1,21, триаллата – 1,14, тиобенкарба – 1,09.

10.6 Устранение мешающих влияний

Определению тиобенкарба могут мешать паратион-метил и карбофос. Однако сроки применения гербицидов-тиокарбаматов и фосфорорганических инсектицидов, в том числе паратион-метила и карбофоса,

существенно разнятся по времени. При этом упомянутые фосфорорганические инсектициды нестойки в окружающей среде. Это значительно уменьшает вероятность присутствия в одной пробе воды тиобенкарба, паратион-метила, карбофоса. В том случае, когда присутствие паратион-метила и карбофоса не исключено, следует проводить дополнительную идентификацию тиокарбаматов, используя набивную колонку с другой неподвижной фазой.

11 Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию тиокарбаматов в пробе анализируемой воды X, мкг/дм^3, рассчитывают по формулам

$$X = \frac{C_{гр} \cdot h_x \cdot b \cdot V \cdot 1000 \cdot \eta}{h_{гр} \cdot V_1} \qquad (2)$$

или

$$X = \frac{C_{гр} \cdot S_x \cdot b \cdot V \cdot 1000 \cdot \eta}{S_{гр} \cdot V_1}, \qquad (3)$$

где $C_{гр}$ – массовая концентрация тиокарбамата в градуировочном образце, мкг/см^3;

h_x – высота пика тиокарбамата на хроматограмме пробы;

S_x – площадь пика тиокарбамата на хроматограмме пробы;

V – объем концентрата пробы, см^3;

η – степень разбавления концентрата пробы (если разбавление не проводилось, η = 1);

$h_{гр}$ – высота пика тиокарбамата на хроматограмме градуировочного образца;

$S_{гр}$ – площадь пика тиокарбамата на хроматограмме градуировочного образца;

V_1 – объём пробы воды, взятый для анализа, см^3.

12 Оформление результатов измерений

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

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

где ±Δ – границы характеристики погрешности результата измерения для данной массовой концентрации тиокарбамата, мкг/дм^3 (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

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

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

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

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

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

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

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

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

13.2.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = X' – X – С_д. \quad (6)$$

13.2.3 Норматив контроля погрешности К, мкг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2}. \quad (7)$$

где $\Delta_{лх'}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации тиокарбамата в пробе с добавкой, мкг/дм^3;

$\Delta_{лх}$ - значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации тиокарбамата в рабочей пробе, мкг/дм^3.

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

13.2.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$К_к \le К, \quad (8)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

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

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

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

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

Лист регистрации изменений

Номер изме-нения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	изменен-ной	заменен-ной	новой	аннули-рованной			внесения изменения	введения изменения

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

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

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

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

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 459.01.00175-2011

Методика измерений массовой концентрации эптама, молината, триаллата, тиобенкарба в водах газохроматографическим методом,

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

и регламентированная РД 52.24.459-2012 Массовая концентрация эптама, молината, триаллата, тиобенкарба в водах. Методика измерений газохроматографическим методом (23 с.),

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

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

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

Тиокарбамат	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мкг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мкг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мкг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мкг/дм^3
Эптам	О т 4,0 до 100 включ.	0,2+0,057·X	0,2+0,086·X	0,1+0,069·X	0,4+0,18·X
Молинат	О т 4,0 до 100 включ.	0,061·X	0,091·X	0,073·X	0,19·X
Триаллат	О т 4,0 до 100 включ.	0,2+0,042·X	0,2+0,063·X	0,2+0,050·X	0,5+0,13·X
Тиобенкарб	О т 6,0 до 150 включ.	0,6+0,035·X	0,8+0,052·X	0,7+0,042·X	1,7+0,11·X

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

Тиокарбамат	Диапазон измерений массовых концентраций X, мкг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мкг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мкг/дм^3
Эптам	О т 4,0 до 100 включ.	0,6+0,16·X	0,6+0,24·X
Молинат	О т 4,0 до 100 включ.	0,17·X	0,25·X
Триаллат	О т 4,0 до 100 включ.	0,6+0,12·X	0,6+0,17·X
Тиобенкарб	О т 6,0 до 150 включ.	1,7+0,097·X	2,2+0,14·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 52.24.459-2012.

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

Дата выдачи свидетельства 09.06.2011.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова