

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ.**

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ  
КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНМЕДИФАМА В ПОВЕРХНОСТНЫХ  
ВОДАХ СУШИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Ростов-на-Дону  
1995

## Предисловие

**1 РАЗРАБОТАН** Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

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

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

**4 ОДОБРЕН** Секцией по методам химического и радиологического мониторинга природной среды ЦКПМ Росгидромета 11.04.95 г., протокол № 2.

**5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ** Выдано ГУ ГХИ в 1995 г. № 139

**6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН** в 1995 г. № 484

**7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

## Введение

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

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

Предельно допустимая концентрация (ПДК) фенмедифама для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения - 500 мкг/дм<sup>3</sup>. В водных объектах рыбохозяйственного назначения присутствие фенмедифама не допускается.

## РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

### МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНМЕДИФАМА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения 01.07.95 г.

#### 1 Назначение и область применения методики

Настоящий руководящий документ устанавливает газохроматографическую методику выполнения измерений массовой концентрации фенмедифама в пробах поверхностных вод суши в диапазоне 10-300 мкг/дм<sup>3</sup>. При анализе проб воды с массовой концентрацией, превышающей верхний предел указанного выше соответствующего диапазона, необходимо разбавление экстракта, подлежащего хроматографированию.

#### 2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

В соответствии с ГОСТ 27384 нормы погрешности при выполнении измерений фенмедифама составляют 50 % в диапазоне концентраций 2-20 мкг/дм<sup>3</sup>, 25 % в диапазоне концентраций свыше 20 до 100 мкг/дм<sup>3</sup> и 15 % в диапазоне концентраций свыше 100 мкг/дм<sup>3</sup>.

Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешности и её составляющих приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Значения характеристик погрешности и её составляющих (P=0,95)

Диапазон измеряемых концентраций фенмедифама, С, мкг/дм <sup>3</sup>	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм <sup>3</sup>		Характеристика погрешности, мкг/дм <sup>3</sup> , Δ
	случайной, $\sigma(\Delta)$	систематической Δ <sub>с</sub>	
10,0 - 300,0	0,4+0,08 · С	0,3+0,06 · С	0,8+0,16 · С

## **РД 52.24.484-95**

При выполнении измерений массовой концентрации фенолифама свыше 300 мкг/дм<sup>3</sup> погрешность измерения не превышает значе- ний, рассчитанных по приведенной в таблице 1 зависимости.

### **3 Метод измерения**

Определение основано на извлечении фенолифама из предвари- тельно очищенной н-гексаном пробы воды экстрагированием этила- цетатом и количественном его определении методом газожидкост- ной хроматографии с азотселективным (термоионным или термоаэро- зольным) детектором.

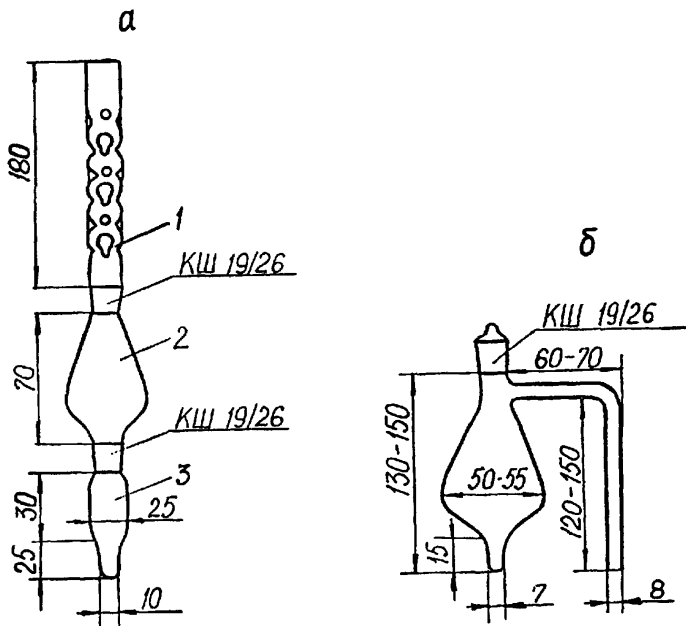
Идентификацию фенолифама осуществляют по времени его удерживания. Количественный расчёт содержания фенолифама про- водят по высотам его хроматографического пика на хроматограммах стандартного раствора и экстракта пробы воды.

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

#### **4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства**

- 4.1.1 Хроматограф газовый типа Цвет-550 или другого типа, снабжённый термоионным или термоаэрозольным детектором - 1
- 4.1.2 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104 или другого типа, равноценные по точности - 1
- 4.1.3 Весы технические лабораторные 4 класса точности с преде- лом взвешивания 200 г - 1
- 4.1.4 Микрошприц МШ-10М, ТУ 2-833-106 - 1
- 4.1.5 Муфельная печь с регулируемым нагревом любого типа - 1
- 4.1.6 Шкаф сушильный с регулируемым нагревом любого типа - 1
- 4.1.7 Микрокомпрессор аквариумный любого типа - 1
- 4.1.8 Насос вакуумный ВН-494 или аналогичного типа - 1
- 4.1.9 Центрифуга с ротором-крестовиной и скоростью вращения 3000-4000 об/мин типа ЦЛС-3 - 1
- 4.1.10 Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируе- мым нагревом любого типа - 1
- 4.1.11 Баня водяная, ТУ 46-22-608 - 1

- 4.1.12 Испаритель ротационный ИР-1М, ТУ 25-11-917 - 1  
или аппарат для концентрирования экстрактов (аппарат Кудерна-  
Даниша, см. рисунок 1а), - 6  
или колбы с Г-образным отводом вместимостью 100 см<sup>3</sup> (см. ри-  
сунк 1б) - 6



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

Рисунок - Устройства для концентрирования экстрактов

- 4.1.13 Генератор водорода типа СГС-2, ТУ 6-091-1.550.004 - 1  
или см. 4.2.12

## РД 52.24.484-95

- 4.1.14 Колонка хроматографическая стеклянная внутренним диаметром 3 мм и длиной 1 м - 1
- 4.1.15 Колбы мерные, ГОСТ 1770, вместимостью 25 см<sup>3</sup> - 2
- 4.1.16 Пипетки градуированные не ниже 2 класса, ГОСТ 29227, вместимостью:
- |                   |     |
|-------------------|-----|
| 1 см <sup>3</sup> | - 3 |
| 2 см <sup>3</sup> | - 3 |
| 5 см <sup>3</sup> | - 2 |
- 4.1.17 Пробирки градуированные с притертыми пробками исполнения 2 вместимостью 10 см<sup>3</sup> с ценой деления 0,1 см<sup>3</sup>, ГОСТ 1770 - 5
- 4.1.18 Цилиндры мерные, ГОСТ 1770, вместимостью:
- |                     |     |
|---------------------|-----|
| 25 см <sup>3</sup>  | - 1 |
| 50 см <sup>3</sup>  | - 1 |
| 500 см <sup>3</sup> | - 1 |
- 4.1.19 Колбы конические с притертыми пробками, ГОСТ 25336, вместимостью 100 см<sup>3</sup> - 6
- 4.1.20 Воронки делительные, ГОСТ 25336, вместимостью 500-1000 см<sup>3</sup> - 6
- 4.1.21 Воронки лабораторные диаметром 4 см, ГОСТ 25336 - 6
- 4.1.22 Стакан химический, ГОСТ 25336, вместимостью:
- |                          |     |
|--------------------------|-----|
| 50-100 см <sup>3</sup>   | - 6 |
| 500-1000 см <sup>3</sup> | - 6 |
- 4.1.23 Эксикатор, ГОСТ 25336 - 1
- 4.1.24 Склянка для очистки газов СПТ, ГОСТ 25336 - 1

## 4.2. Реактивы и материалы

4.2.1 Стандартный образец или препарат фенмедифама с содержанием основного вещества не ниже 95 %

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

4.2.3 n-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375, перегнанный

4.2.4 Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79, свежеперегнанный, или ацетон, ос.ч., ТУ 6-09-3513

4.2.5 Этиловый эфир уксусной кислоты, ч, ГОСТ 22300

4.2.6 Калий углекислый, ч.д.а., ГОСТ

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

- 4.2.8 Кислота соляная концентрированная, х.ч., ГОСТ 3118
- 4.2.9 Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181
- 4.2.10 Дистиллированная вода, ГОСТ 6709
- 4.2.11 Азот газообразный особой чистоты, МРТУ 6-02-375, или азот нулевой поверочный, ТУ 6-21-39 - 1 баллон
- 4.2.12 Водород газообразный, ГОСТ 3022 - 1 баллон  
или см. 4.1.13
- 4.2.13 Воздух газообразный, ГОСТ 9-010 - 1 баллон
- 4.2.14 Уголь активный БАУ, ГОСТ 6217
- 4.2.15 Стеклоткань, ГОСТ 10146, промытая н-гексаном и хлороформом
- 4.2.16 Вата медицинская, ГОСТ 5556, промытая н-гексаном и хлороформом

## 5 Отбор и хранение проб

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

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

Осушенные безводным сульфатом натрия этилацетатные экстракты (7.4) в стеклянной посуде с притертыми пробками могут храниться при температуре 5-7 °С не более 10 сут

## 6 Подготовка к выполнению измерений

### 6.1 Приготовление растворов и реактивов

#### 6.1.1 Сульфат натрия безводный

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



## РД 52.24.484-95

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

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

### 6.1.3 Этилацетат, перегнаный

Этилацетат перед использованием сушат над карбонатом калия (поташом) и перегоняют.

## 6.2 Приготовление стандартных растворов фенмедифама

Стандартные растворы фенмедифама готовят из стандартных образцов или препаратов фенмедифама.

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

### 6.2.1 Основной стандартный раствор фенмедифама

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

Для приготовления основного стандартного раствора фенмедифама концентрацией  $1 \text{ мг/см}^3$  отвешивают на аналитических весах  $0,025 \text{ г}$  гербицида, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью  $25 \text{ см}^3$ , растворяют навеску в небольшом количестве ацетона и доводят объем до метки на колбе ацетоном спустя 2 ч после растворения навески гербицида. Полученному раствору приписывают концентрацию  $1 \text{ мг/см}^3$ .

Раствор хранят в холодильнике не более 6 мес.

### 6.2.2 Промежуточный стандартный раствор фенмедифама

Промежуточный стандартный раствор фенмедифама концентрацией  $100 \text{ мкг/см}^3$  готовят из основного стандартного раствора. Для этого пипеткой вместимостью  $5 \text{ см}^3$  отбирают  $2,5 \text{ см}^3$  основного стандартного раствора в мерную колбу вместимостью  $25 \text{ см}^3$  и доводят объем до метки на колбе ацетоном. Полученному раствору приписывают концентрацию  $100 \text{ мкг/см}^3$ .

Раствор хранят в холодильнике не более 3 мес.

### 6.2.3 Рабочие стандартные растворы феномефифама

Растворы, дозируемые в хроматограф при анализе проб воды, готовят из промежуточного и основного стандартных растворов феномефифама в пробирке вместимостью 10 см<sup>3</sup> (4.1.17), отмеряя объемы растворов пипетками вместимостью 1 см<sup>3</sup>.

Таблица 2 - Рабочие стандартные растворы феномефифама

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

Растворы хранят в холодильнике не более 1 мес.

### 6.3 Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную хроматографическую колонку внутренним диаметром 3 мм и длиной 1 м промывают последовательно ацетоном и н-гексаном, сушат при температуре 110-120 °С в сушильном шкафу и заполняют носителем с неподвижной фазой (4.2.2).

Для заполнения хроматографической колонки один ее конец, который в дальнейшем будет подсоединяться к детектору, закрывают тампоном из промытого н-гексаном и хлороформом 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, сле-

## РД 52.24.484-95

для за тем, чтобы носитель заполнял колонку равномерно, без разрывов.

Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловолокна и помещают в термостат колонок хроматографа, подсоединив к испарителю, но не подсоединяя к детектору. Кондиционирование колонки целесообразно проводить следующим образом. Установив расход азота через колонку 35-45 см<sup>3</sup>/мин, выдерживают колонку при температуре 60 - 70 °С в течение 20-30 мин. Затем поднимают температуру термостата колонок со скоростью 2-3 град/мин до 230 °С в случае использования неподвижной фазы EGSP-Z или до 260 °С в случае использования неподвижной фазы OV-210 и при соответствующей температуре кондиционируют колонку в течение 8-10 ч.

### 6.4 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. После кондиционирования колонки её подсоединяют также и к детектору, устанавливая расход газоносителя (азота) через колонку 30-40 см<sup>3</sup>/мин и проверяют герметичность соединений.

Устанавливают необходимый режим работы хроматографа (7.5). После выхода прибора на рабочий режим вводят несколько раз по 4-5 мм<sup>3</sup> рабочего стандартного раствора фенмедифама (6.2.3) и проверяют эффективность хроматографирования гербицида.

### 6.5 Приготовление фильтра для очистки воздуха

Используемый для упаривания экстрактов воздух (7.4) необходимо очищать, пропуская через фильтр с активным углем. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов (4.1.24). Входной отросток склянки заполняют медицинской ватой и наполняют склянку активным углем. При этом выходную часть склянки наполняют активным углем так, чтобы его уровень не доходил до выходного отростка, примерно, на 2 см. Оставшуюся незаполненной углем выходную часть склянки заполняют медицинской ватой. После этого входной отросток склянки соединяют с аквариумным микрокомпрессором, а выходящий из выходного отростка очищенный воздух используют для упаривания экстрактов.

## 7 Выполнение измерений

### 7.1 Холостое измерение

Холостое измерение проводят перед анализом проб воды с целью проверки чистоты применяемых реактивов и материалов.

Для выполнения холостого измерения берут  $0,5 \text{ дм}^3$  дистиллированной воды и обрабатывают её согласно 7.2-7.5.

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

### 7.2 Предварительное экстрагирование проб воды н-гексаном

Нефильтрованную пробу природной воды объемом  $0,5 \text{ дм}^3$  помещают в делительную воронку и подкисляют раствором соляной кислоты (6.1.2.) до pH 3 по универсальной индикаторной бумаге. Затем в делительную воронку вносят  $15 \text{ см}^3$  н-гексана и встряхивают её в течение 3 мин.

После экстрагирования содержимому воронки дают расслоиться в течение 15-30 мин. Затем водную фазу переносят в химический стакан, а гексановый экстракт отбрасывают. Делительную воронку ополаскивают дважды по  $10 \text{ см}^3$  ацетоном и возвращают пробу воды в делительную воронку.

### 7.3 Извлечение фенмедифама из пробы воды

В очищенной н-гексаном по 7.2 пробе воды растворяют 50 г безводного сульфата натрия, добавляя его порциями в 3-4 приема. Затем в делительную воронку вносят  $45-50 \text{ см}^3$  этилацетата (объем получаемого экстракта составляет  $25-30 \text{ см}^3$ ) и интенсивно экстрагируют пробу в течение 5 мин. Дают смеси в делительной воронке расслоиться в течение 15-30 мин.

Затем водную фазу переносят в химический стакан, а этилацетатный экстракт - в колбу с притёртой пробкой (4.1.19). Пробу воды возвращают в делительную воронку и ещё раз экстрагируют этилацета-

## РД 52.24.484-95

том объемом 15 см<sup>3</sup>. Пробу воды после расслоения отбрасывают, а этилацетатный экстракт объединяют с первым экстрактом.

В колбу с объединенным этилацетатным экстрактом при непрерывном помешивании добавляют безводный сульфат натрия в количестве 2-5 г (в зависимости от степени эмульгированности экстракта) и затем фильтруют экстракт через слой безводного сульфата натрия (примерно, 2-3 г), помещенного в воронку на подложку из обезжиренной ваты и предварительно смоченного этилацетатом до появления первой капли.

Делительную воронку ополаскивают внутри этилацетатом объемом 5-6 см<sup>3</sup>, переносят эту порцию этилацетата из делительной воронки в колбу, в которой был объединенный экстракт, обмывают ею стенки колбы и находящийся в колбе сульфат натрия и также фильтруют через слой сульфата натрия в воронке. Колбу и находящийся в ней сульфат натрия ещё раз ополаскивают 5-6 см<sup>3</sup> этилацетата, который затем фильтруют через ту же воронку с сульфатом натрия.

Весь фильтрат (экстракт и промывные порции этилацетата) собирают в аппарат Кудерна-Даниша (4.1.12). Если этилацетатный экстракт необходимо оставить на хранение, то весь фильтрат этилацетатного экстракта и промывных порций этилацетата, пропущенный через воронку с безводным сульфатом натрия, собирают в коническую колбу с притертой пробкой, которую затем помещают в холодильник при температуре 5-7 °С.

### 7.4 Концентрирование экстракта

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

Экстракт упаривают в этих условиях до объема, примерно, 0,5 см<sup>3</sup>. Удаление растворителя длится 30-40 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе. Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают 2-3 см<sup>3</sup> этилацетата и отсоединя-

ют пробирку с концентратом. После отсоединения пробирки её содержимое упаривают досуха струей азота или воздуха.

Сухой остаток растворяют в ацетоне, приливая последний в пробирку аппарата Кудерна-Даниша по её стенкам, обмывая их. Объем ацетонового раствора сухого остатка доводят до 1 см<sup>3</sup> добавлением по каплям ацетона или подпариванием струей азота или воздуха. Аликвоту ацетонового раствора сухого остатка объемом 4-5 мм<sup>3</sup> вводят в хроматограф.

Вместо аппарата Кудерна-Даниша концентрирование экстрактов можно проводить в колбах с Г-образным отводом (4.1.12) на водяной бане с температурой около 80 °С под струей воздуха или азота или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 50 °С).

## 7.5 Хроматографирование

Хроматографирование ацетонового раствора сухого остатка, полученного по 7.4, осуществляют на хроматографе, подготовленном в соответствии с 6.4.

Для этого в испаритель хроматографа вводят 4-5 мм<sup>3</sup> рабочего стандартного раствора фенмедифама (6.2.3) и записывают хроматограмму. Устанавливают время удерживания фенмедифама по результатам 2-3 хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом определения после выхода хроматографа на рабочий режим. Время удерживания фенмедифама в зависимости от условий хроматографирования составляет 7-9 мин.

Затем в испаритель хроматографа вводят аликвоту (4-5 мм<sup>3</sup>) ацетонового раствора пробы (7.4). Фенмедифам идентифицируют, сравнивая время его удерживания на хроматограммах рабочего стандартного раствора и экстракта пробы.

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

- температура испарителя - 220-230 °С;
- температура колонки - 200-220 °С;

- температура детектора и солевого источника, а также расход азота на поддув детектора и соотношение расходов водорода и воздуха - в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого детектора;

- расход азота через колонку - 30-40 см<sup>3</sup> /мин;

## РД 52.24.484-95

- рабочий предел измерений на электрометре (усилителе) - в зависимости от определяемых концентраций;

- скорость диаграммной ленты - 240 мм/ч;

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

При хроматографировании проб следует стремиться к тому, чтобы концентрация определяемого гербицида находилась в пределах аттестованного диапазона концентраций. Если содержание фенмедифама в пробе превышает верхний предел измеряемого по методике диапазона концентраций, то ацетоновый раствор сухого остатка (7.4) разбавляют ацетоном в соответствующее число раз.

### 7.6 Определение коэффициента пересчёта

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

Для определения коэффициента пересчёта мерным цилиндром в две делительные воронки вносят по  $0,5 \text{ дм}^3$  природной воды данного типа. В одну из проб пипеткой добавляют  $1 \text{ см}^3$  стандартного раствора фенмедифама и содержимое этой делительной воронки перемешивают встряхиванием. Затем обе пробы анализируют по 7.2-7.5, применяя то оборудование для концентрирования экстрактов, которое используется в данной лаборатории.

Пробы воды, как с добавками стандартного раствора, так и без добавок, анализируют в 4-5 повторностях. Рассчитывают коэффициент пересчёта по формуле, приведенной в 8.2. С пробами воды другого типа определение коэффициента пересчёта повторяют.

Полученный при метрологической аттестации настоящей методики коэффициент пересчёта ( $K$ ) составляет 1,15.

## 7.7 Устранение мешающих влияний

Предварительная обработка проб воды н-гексаном по 7.2 и применение полярных неподвижных фаз EGSP-Z и OV-210 при хроматографировании проб позволяет осуществлять достаточно надёжное отделение хроматографического пика феномедифама от хроматографических пиков переходящих в н-гексан компонентов природных вод и ряда пестицидов, в том числе пропазина, атразина, симазина, прометрина, диметоата.

## 8 Вычисление результатов измерений

### 8.1 Вычисление результатов измерений массовой концентрации феномедифама

Расчёт содержания феномедифама  $C_x$ , мкг/см<sup>3</sup>, проводят по формуле (1)

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

где  $C_{ст}$  - концентрация феномедифама в стандартном растворе, мкг/см<sup>3</sup>;

$h_x$  - высота пика феномедифама на хроматограмме пробы, мм;

$h_{ст}$  - высота пика феномедифама на хроматограмме стандартного раствора, мм;

$V_1$  - объём ацетонового раствора сухого остатка этилацетатного экстракта (7.4), см<sup>3</sup>;

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

$K$  - коэффициент, учитывающий потери феномедифама в процессе анализа.

Если та или иная часть аттестованного диапазона концентраций феномедифама попадает в диапазон нелинейного детектирования, то для этой части диапазона концентраций строят градуировочный график.

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



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

где  $\Delta$  - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации фенмедифама (см. таблицу 1).

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

## 8.2 Вычисление коэффициентов пересчёта

Коэффициент пересчёта (К) фенмедифама вычисляют по формуле

$$K = \frac{C_d}{C_{\text{пр}} - C}, \quad (3)$$

где  $C_d$  - концентрация добавки данного гербицида в пробе воды, мкг/дм<sup>3</sup>;

$C_{\text{пр}}$  - концентрация гербицида в пробе воды с добавкой (среднее из 4-5 определений), мкг/дм<sup>3</sup>;

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

Содержание фенмедифама в пробах воды с добавками и без добавок этих веществ ( $C_{\text{пр}}$  и  $C$ , соответственно) находят по формуле

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

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

## 9 Контроль погрешности измерений

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

Для выполнения контроля измеряют концентрацию феноксиацета в пробе без добавки (С) и в пробе с известной добавкой ( $c_{пр}$ ). Добавка ( $c_d$ ) к пробе должна составлять не более 100 % от содержания феноксиацета в пробе. При отсутствии феноксиацета в пробе добавка должна быть равна удвоенной минимально определяемой концентрации. Пробу с добавкой анализируют одновременно с рабочими пробами.

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

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

Норматив контроля ( $K_n$ ) рассчитывают по формуле:

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

где  $\Delta_c$  и  $\sigma(\dot{\Delta})$  - характеристики систематической и случайной составляющих погрешности измерения концентрации феноксиацета в пробе без добавки С (см. таблицу 1).

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

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

## 10 Требования безопасности

10.1 При выполнении измерений массовой концентрации феноксиацета в пробах поверхностных вод суши соблюдают требования безопасности, установленные в "Правилах по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета", Л., Гидрометеиздат, 1983, или в "Инструкции по технике безопасности для гидрохимических лабораторий органов по регулированию и охране вод", М., 1975.

## **РД 52.24.484-95**

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

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

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

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

### **11 Требования к квалификации операторов**

Анализ проб на содержание фенмедифама должен выполняться квалифицированным химиком-аналитиком, прошедшим соответствующую подготовку, знающим основы газовой хроматографии, владеющим техникой экстрагирования, очистки растворителей и хроматографирования.

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

Для проведения анализа серии из 6 проб воды требуется:

- |  |               |
|--|---------------|
| - на подготовку посуды                               | - 1,5 чел.-ч; |
| - на приготовление реактивов, материалов и растворов | - 1,5 чел.-ч; |
| - на проведение определения и вычисления             | - 16 чел.-ч.  |

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

**ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 139  
об аттестации МВИ**

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации фенмедифама в поверхностных водах суши газохроматографическим методом.

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

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.484-95.

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

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1993 г. и метрологической экспертизы материалов в 1995 г.

В результате аттестации МВИ установлено:

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

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

Диапазон измеряемых концентраций фенмедифама, $C$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм <sup>3</sup>		Характеристика погрешности, мкг/дм <sup>3</sup> , $\Delta$
	случайной, $\sigma(\Delta)$	систематической $\Delta_c$	
10,0 - 300,0	0,4+0,08 · C	0,3+0,06 · C	0,8+0,16 · C

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.484-95.

3. Дата выдачи свидетельства: март 1995 г.

Директор

А.М. Никаноров

Главный метролог

А. А. Назарова