ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия на окружающую среду»

_____ Г.М. Цветков

"15" мая 2005 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ (2,4-Д) ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ПРОБАХ ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

ПНД Ф 14.1:2:4.212 -05

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2005 г.
(издание 2009 г.)

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику

Методика рассмотрена и одобрена ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГУ «ФЦАО»).

Заместитель директора ФГУ «ФЦАО» М.Ю.Гавриков

Разработчик:
Аналитический центр ЗАО "Роса"
Адрес: 119297, г. Москва, ул. Родниковая, 7
Телефон: (495) 439 52 13
Факс: (495) 435 13 00

Код МВИ в Федеральном реестре: ФР.1.31.2001.00357

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика **преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.**

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий нормативный документ устанавливает газохроматографическую методику количественного химического анализа проб питьевых, природных и сточных вод для определения содержания в них 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) в диапазоне концентраций от 0,0001 до 0,1 мг/дм^3.

Продолжительность анализа одной пробы 2 ч.

Блок-схема анализа приведена в Приложении 1.

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости и повторяемости 2,4-Д

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости, σ_r,%	Показатель воспроизводимости σ_R,%	Показатель правильности (при вероятности P=0,95), $\pm \delta_c$, %	Показатель точности (при вероятности P=0,95), $\pm \delta$, %
от 0,0001 до 0,0005 включ.	20	28	10	56
св. 0,0005 до 0,001 включ.	18	25	10	50
св. 0,001 до 0,01 включ.	12	17	9	35
св. 0,01 до 0,1 включ.	9	12	9	25

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения концентрации 2,4-Д выполняют методом газовой хроматографии с использованием электронно-захватного или масс-спектрометрического детектора после количественного извлечения 2,4-Д из анализируемой пробы воды хлористым метиленом или диэтиловым эфиром и последующего метилирования экстракта. Хроматографическому анализу подвергают метиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

3.1. ***Средства измерений***

3.1.1. *При работе с электронно-захватным детектором*:

Хроматограф газовый в комплекте:

- Детектор по захвату электронов (ECD)

- Термостат, позволяющий проводить программирование в диапазоне температур от 40 до 300 °С со скоростью подъема температуры 5–30 °С/мин.

- Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая с фазой 5%-дифенил-95%-диметилсилоксан, длиной 30 м, диаметром 0,32 мм, толщиной пленки 0,25 мкм, например, DB-5 (или HP 608, или SE 30).

При работе с масс-спектрометрическим детектором:

Хромато-масс-спектрометрическая стандартная система (ГХ/МС система) в комплекте:

- Масс-спектрометрический детектор.
- Газовый хроматограф.
- Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая с фазой 5%-дифенил-95%-диметилсилоксан, длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мкм, например, HP-5MS фирмы Hewlett Packard.

Допускается использовать хроматограф любой марки, позволяющий проводить хроматографический анализ в условиях, приведенных в п. 8.1, с необходимой чувствительностью.

3.1.2. Весы лабораторные по ГОСТ 24104.

3.1.3. Мензурки вместимостью 100 и 500 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

3.1.4. Микрошприцы вместимостью 0,001; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1.0 $см^3$, например, фирмы "Hamilton".

3.1.5. Пипетки градуированные вместимостью 1 и 5 $см^3$ по ГОСТ 29227, класс точности 2.

3.1.6. Пробирки (исполнения 1) вместимостью 10 $см^3$ с ценой деления 0,1 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2.

3.1.7. Дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) – государственный стандартный образец (ГСО) или вещество гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 98 %, например, производства фирм "ChemService" (США), "Supelco" (США) или любой другой.

3.1.8. Метиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты – вещество гарантированной чистоты с содержанием основного вещества не менее 98 %, например, производства фирм "ChemService" (США), "Supelco" (США) или любой другой.

Допускается использование других средств измерения, метрологические характеристики которых не хуже, чем у вышеуказанных.

3.2. Вспомогательные устройства

3.2.1. Баня песчаная с температурным режимом 60–100 °С, снабженная регулятором температуры, например, фирмы "Gerhardt".

3.2.2. Дистиллятор или установка для очистки воды любого типа для получения воды по ГОСТ 6709 или по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты).

3.2.3. Воронки делительные ВД-3 250 29/32 и ВД-3 1000 29/32 по ГОСТ 25336.

3.2.4. Колбы конические с притертыми пробками вместимостью 25, 50, 100 и 250 $см^3$ по ГОСТ 25336.

3.2.5. Компьютер персональный, позволяющий работать с программным обеспечением.

Для сбора информации и обработки хроматограмм при работе с электронно-захватным детектором допускается использование интегратора.

3.2.6. Насос форвакуумный, создающий разрежение не более 30 Па ($300*10^{-3}$ торр), например, фирмы "Edvards" (США).

3.2.7. Принтер.

3.2.8. Устройство для автоматического отбора и ввода проб.

3.2.9. Устройство для встряхивания емкостей с жидкостью любого типа, например, шюттель-аппарат для делительных воронок вместимостью 1000 $см^3$ фирмы "Agitelec" (Франция).

3.2.10. Установка для перегонки органических растворителей (гексана и хлористого метилена), состоящая из круглодонной колбы вместимостью 1 $дм^3$, дефлегматора длиной 30 см и диаметром 2 см, прямого стеклянного холодильника, приемной колбы вместимостью 250 $см^3$, алонжа и водяной бани или колбонагревателя с температурой нагрева от 40 до 80 ^oC, снабженных регулятором температуры.

3.2.11. Флаконы герметично закрывающиеся с завинчивающимися крышками вместимостью 1,5 – 2 $см^3$, снабженные прокладками с тефлоновым покрытием.

3.2.12. Холодильник бытовой, обеспечивающий температуру холодильной камеры (2–10) °С и морозильной камеры –(12–24) °С.

3.2.13. Холодильник стеклянный обратный по ГОСТ 9499.

3.2.14. Шкаф сушильный типа СНОЛ ТУ 16-681.032.

3.2.15. Воронки для фильтрования В-25-50 ХС по ГОСТ 25336.

3.2.16. Стакан химический вместимостью 25 $см^3$ по ГОСТ 25336.

3.3. Материалы

3.3.1. Азот сжатый по ГОСТ 9293.

3.3.2. Бумага индикаторная универсальная.

3.3.3. Вата медицинская хирургическая хлопковая по ГОСТ 5556.

3.3.4. Воздух сжатый по ТУ 6-21.

3.3.5. Гелий сжатый по ТУ 51-940.

Допускается использование других вспомогательных устройств и материалов с аналогичными характеристиками.

3.4. Реактивы

3.4.1. Ацетил хлористый (ацетилхлорид), ч.д.а., ГОСТ 5829.

3.4.2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или деионизированная по ГОСТ Р 52501 (2-ой степени чистоты).

3.4.3. *н*- Гексан, ч, ТУ 6-09-3375-78, очищенный (см. п.9.1.3).

3.4.4. Кислота хлороводородная (кислота соляная), концентрированная, х.ч., ГОСТ 3118.

3.4.5. Метанол (спирт метиловый), х.ч., ГОСТ 6995.

3.4.6. Метилен хлористый (дихлорметан), х.ч., ТУ-6-09-3375, свежеперегнанный (см. п.9.1.4).

3.4.7. Натрий сернокислый (натрия сульфат) безводный, х.ч., ГОСТ 4166 (см. п. 9.1.1).

3.4.8. Натрий хлористый (натрия хлорид), х.ч., ГОСТ 4233.

3.4.9. Ацетон, х.ч. по ГОСТ 2603.

3.4.10. Диэтиловый эфир стабилизированный медицинский по ТУ 2600-001-45682126 х.ч. или по ГОСТ 6265.

Допускается использование других реактивов при условии, что их квалификация не хуже, чем у вышеуказанных.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

4.2. При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда проводится по ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию инженера или техника-химика, владеющих методом хроматографического анализа, знающих конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации данного оборудования.

К выполнению работ по пробоподготовке допускают лиц, имеющих квалификацию техника-химика или лаборанта-химика, обученных методике подготовки пробы для хроматографического анализа.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20 – 28) °С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25 °С
частота переменного тока	(50±1) Гц
напряжение в сети	(220±22) В

7. ОТБОР ПРОБ ВОДЫ

7.1 Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592 «Вода. Общие требования к отбору проб» и ГОСТ Р 51593 «Отбор проб. Питьевая вода» в стеклянные флаконы. Объем отбираемой пробы воды должен быть не менее 500 $см^3$.

7.2. Отобранную пробу анализируют в течение суток. Если такой возможности нет, то пробу хранят в холодильнике при температуре 2–10 °С не более трех суток.

7.3. При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывают:

- место, время и дата отбора;
- определяемый показатель;
- шифр пробы;
- должность, фамилию отбирающего пробу.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка аппаратуры

8.1.1. Подготовка аппаратуры при работе с электронно-захватным детектором

На компьютере в программе управления создают метод анализа с использованием абсолютной градуировки согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения, газовый хроматограф и автоматический пробоотборник готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации. В качестве газа-носителя используют гелий, газа на поддув (для ЭЗД) – азот. Ввод пробы в инжектор осуществляют с помощью автоматического устройства для отбора и ввода проб или микрошприцем через прокладку из термостойкой резины.

Хроматограф выводят на режим при следующих рекомендуемых условиях:

Температура детектора	290–310 °С
Температура инжектора	210–230 °С
Температура термостата колонок	
начальная	130–150 °С
конечная	210–230 °С
Скорость подъема температуры	5–8 °С/мин
Расходы газов	
газа носителя (гелия)	2 $см^3$/мин

азота (смешиваемого газа)	30 $см^3$/мин
Скорость потока газа-носителя на обдув прокладки испарителя	2 $см^3$/мин
Объем хроматографируемой пробы	0,001–0,005 $см^3$

8.1.2. Подготовка аппаратуры при работе с масс-спектрометрическим детектором

На компьютере в программе управления создают метод анализа с использованием абсолютной градуировки согласно руководству по эксплуатации программного обеспечения. Масс-спектрометрический детектор, газовый хроматограф и автоматический пробоотборник готовят к работе в соответствии с инструкциями по эксплуатации. В качестве газа-носителя используют гелий. Ввод пробы в инжектор осуществляют с помощью автоматического устройства для отбора и ввода проб.

Рекомендуемые параметры газохроматографического анализа:

Система ввода пробы	без деления потока
Температура испарителя	250–270 °С
Температура интерфейса	270–280 °С/мин
Температура квадруполя	150 °С
Температура источника	230 °С
Температура термостата колонок	
начальная	130–150 °С
конечная	210–230 °С
Скорость подъема температуры	6–10 °С/мин
Расход газа носителя (гелия)	1–2 $см^3$/мин
Объем хроматографируемой пробы	1–5 $мм^3$

Рекомендуемые параметры масс-спектрометрического анализа:

Ионизация	электронный удар
Диапазон масс	35–510 а.е.м.
Задержка на выход растворителя	3–5 мин

8.2. Подготовка хроматографической колонки

Капиллярную колонку с неподвижной фазой DB-5MS (или HP 608, или SE 30) кондиционируют в соответствии с инструкцией, прилагаемой к колонке. Завершив кондиционирование, колонку охлаждают, подсоединяют к детектору и выводят хроматограф на рабочий режим.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1. Приготовление 5 % (v/v) раствора ацетила хлористого в метаноле

В коническую колбу емкостью 250 $см^3$ помещают 95 $см^3$ метанола и осторожно небольшими порциями добавляют 5 $см^3$ ацетила хлористого.

8.3.2. Приготовление аттестованных растворов 2,4-Д (для установления поправочного коэффициента и для осуществления оперативного контроля)

Основной аттестованный раствор 2,4-Д в метаноле или ацетоне с массовой концентрацией 10 мг/см^3 готовят весовым способом из ГСО или из вещества гарантированной чистоты (п. 3.1.7.).

Основной аттестованный раствор хранят в морозильной камере при температуре –(12–24) °С в герметично закрытой емкости не более 3 месяцев. Перед использованием раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

Аттестованные растворы 2,4-Д готовят путем разбавления основного аттестованного раствора и аттестованного раствора №2 метанолом или ацетоном. Для приготовления растворов используют микрошприцы и герметично закрывающиеся флаконы вместимостью 1,5–2 см^3. Рекомендуемый порядок приготовления аттестованных растворов представлен в табл. 2.

Для приготовления растворов по табл. 2 во флакон вместимостью 1,5–2 см^3 помещают 1 см^3 растворителя, затем микрошприцем отбирают из этого флакона растворитель в объеме равным объему раствора, который будет добавляться в этот флакон. Например, для приготовления раствора № 3 помещают 1 см^3 растворителя во флакон, отбирают из него 0,1 см^3 растворителя и добавляют в него 0,1 см^3 раствора с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3, т.о. получают раствор с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3.

Примечание: Допускается в качестве аттестованных растворов использовать растворы с другой массовой концентрацией с соответствующей корректировкой схемы приготовления аттестованных растворов,

Аттестованные растворы 2,4-Д хранят в морозильной камере при температуре –(12–24) °С в герметично закрытых емкостях не более 1 месяца. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

8.3.3. Приготовление градуировочных растворов

Для приготовления градуировочных растворов используют метиловый эфир 2,4-Д.

Основной градуировочный раствор метилового эфира 2,4-Д в гексане с массовой концентрацией 10 мг/см^3 готовят весовым способом из вещества гарантированной чистоты (п. 3.1.8.).

Промежуточный градуировочный раствор C_1 в гексане с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3 готовят путем разбавления основного раствора гексаном. Порядок приготовления раствора приведен в табл. 3.

Основной и промежуточный градуировочные растворы хранят в морозильной камере при температуре –(12–24) °С в герметично закрытых емкостях не более 3 месяцев. Перед использованием растворы выдерживают

при комнатной температуре не менее 20 мин.

Таблица 2

Приготовление аттестованных растворов 2,4-Д (общий объем приготовленного раствора 1 $см^3$)

Номер аттестованного раствора	Массовая концентрация вещества в аттестованном растворе, $мг/см^3$	Раствор, используемый для разведения			Объем растворителя, $см^3$
		Название раствора	Массовая концентрация вещества, $мг/см^3$	Добавляемый объем раствора, $см^3$	
1	1	Основной	10	0,1	0,90
2	0,1	Основной	10	0,01	0,99
3	0,01	Аттест. №2	0,1	0,1	0,90
4	0,005	Аттест. №2	0,1	0,05	0,95
5	0,001	Аттест. №2	0,1	0,01	0,99

Градуировочные растворы метилового эфира 2,4-Д готовят путем разбавления промежуточного C_1 и градуировочных растворов C_2–C_3 гексаном. Для приготовления растворов используют микрошприцы и герметично закрывающиеся флаконы вместимостью 1,5–2 $см^3$. Рекомендуемая процедура приготовления градуировочных растворов аналогична описанной в п. 8.3.2.

Рекомендуемый порядок приготовления градуировочных растворов представлен в табл. 3.

Градуировочные растворы метилового эфира 2,4-Д хранят в морозильной камере при температуре –(12–24) °С в герметично закрытых емкостях не более 1 месяца. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

Для проверки стабильности градуировочной характеристики используют один из градуировочных растворов метилового эфира 2,4-Д.

8.4. Установление градуировочной характеристики

8.4.1. Установление градуировочной характеристики при работе с электронно-захватным детектором

В программе управления выбирают режим измерения факторов отклика по методу абсолютной градуировки.

Компоненты идентифицируют по абсолютным временам удерживания.

Каждый градуировочный раствор вводят не менее двух раз при условиях, указанных в п. 8.1. Для получения градуировочного графика используют растворы с C_3 по C_8 (табл. 3). Затем с помощью программного модуля градуировки управляющей программы прибора получают график и

относительный градуировочный коэффициент А, который используют при обработке результатов (см. п.10).

Таблица 3

Приготовление промежуточного и градуировочных растворов метилового эфира 2,4-Д (общий объем приготовленного раствора 1 $см^3$)

Наименование и номер раствора	Массовая концентрация вещества в растворе, $мг/см^3$	Раствор, используемый для разведения			Объем растворителя, $см^3$
		Название раствора	Массовая концентрация вещества, $мг/см^3$	Добавляемый объем раствора, $см^3$	
Промеж.C_1	0,1	Основной	10	0,01	0,99
Градуир. C_2	0,01	Промеж. C_1	0,1	0,1	0,90
Градуир. C_3	0,001	Промеж. C_1	0,1	0,01	0,99
Градуир. C_4	0,0005	Градуир. C_2	0,01	0,05	0,95
Градуир. C_5	0,0001	Градуир. C_3	0,001	0,1	0,90
Градуир. C_6	0,00005	Градуир. C_3	0,001	0,05	0,95
Градуир. C_7	0,000025	Градуир. C_3	0,001	0,025	0,975
Градуир. C_8	0,00001	Градуир. C_3	0,001	0,01	0,99

Примечание: Допускается использовать градуировочные растворы с другими массовыми концентрациями с соответствующей корректировкой схемы приготовления градуировочных растворов.

Градуировку хроматографа проводят 1 раз в 6 мес. и при каждой смене градуировочных растворов и хроматографической колонки или после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования.

Проверку стабильности градуировочных характеристик проводят перед анализом серии проб по результатам хроматографирования одного из градуировочных растворов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное значение концентрации отличается от аттестованного значения не более чем на 20 %, а время удерживания метилового эфира 2,4-Д в градуировочном растворе отклоняется от установленного при градуировке времени удерживания не более, чем на 30 с.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием других градуировочных растворов для градуировки, предусмотренных

методикой. При повторном обнаружении отклонения результата от градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

8.4.2. Установление градуировочной характеристики при работе с масс-спектрометрическим детектором

Каждый градуировочный раствор вводят не менее двух раз в режиме селективного детектирования и/или полного сканирования при условиях, указанных в п. 8.1. и табл. 4. Для получения градуировочного графика используют растворы с C_3 по C_8 (табл. 3). Затем с помощью программного модуля градуировки управляющей программы прибора получают график и относительный градуировочный коэффициент А, который используют при обработке результатов (см. п.10).

Коэффициенты линейной корреляции для каждой градуировочной характеристики должны быть не менее 0,98.

Градуировку хромато-масс-спектрометра проводят 1 раз в 6 мес. и при каждой смене градуировочных растворов и хроматографической колонки или после ремонта оборудования, повлекшего за собой изменение условий хроматографирования.

Проверку стабильности работы хромато-масс-спектрометра проводят перед анализом серии проб по результатам хроматографирования одного из градуировочных растворов. Градуировочную характеристику считают стабильной в случае, если измеренное значение концентрации отличается от аттестованного значения не более чем на 20 %, а время удерживания метилового эфира 2,4-Д в градуировочном растворе отклоняется от установленного при градуировке времени удерживания не более, чем на 30 с.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное измерение этого градуировочного раствора с целью исключения результата измерения, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют и устраняют причины нестабильности и повторяют контроль с использованием других градуировочных растворов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении отклонения результата от градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

Таблица 4

Масс-спектрометрические характеристики метилового эфира 2,4-Д

Массовые числа ионов, а.е.м.	
Основной ион	Подтверждающие ионы
175	199, 234, 145

8.5. Установление поправочного коэффициента

Образцы для установления поправочного коэффициента, учитывающего потери при пробоподготовке, представляют собой пробы питьевых,

природных и сточных вод с введенными добавками аттестованных растворов 2,4-Д (п. 8.3.2).

Для приготовления образцов используют пробы питьевых, природных и сточных вод, содержащие 2,4-Д в массовых концентрациях меньше нижней границы измерений.

Содержание 2,4-Д в образцах должно соответствовать минимальному, среднему и максимальному значениям диапазона измерения по методике.

Рекомендуемая процедура приготовления образцов с содержанием 2,4-Д на уровне 0,0001, 0,001, 0,01 и 0,1 мг/дм^3 приведена в табл. 5.

Таблица 5

Рекомендуемая процедура приготовления образцов для установления поправочного коэффициента (общий объем приготовленного раствора 500 см^3)

Аттестованное значение массовой концентрация 2,4-Д в образце, мг/дм^3	Добавляемый аттестованный раствор	
	Массовая концентрация 2,4-Д в растворе, мг/см^3	Добавляемый объем раствора, см^3
0,1	1	0,05
0,01	0,1	0,05
0,001	0,01	0,05
0,0001	0,001	0,05

Приготовленные образцы с добавками подвергают процедуре пробоподготовки (по п. 9.3), включающей в себя в т.ч. и метилирование 2,4-Д, получая по 1 см^3 экстракта. Полученные экстракты хроматографируют и определяют массовую концентрацию определяемого вещества в образце (Х). Затем вычисляют поправочный коэффициент $K_{пi}$, учитывающий потери при пробоподготовке, как отношение измеренного значения массовой концентрации 2,4-Д в образце, подвергнутом процедуре пробоподготовки, к аттестованному значению массовой концентрации 2,4-Д в образце по формуле:

$$K_{пi} = \frac{X_i}{C_i} \quad ,$$

где X_i – измеренное значение массовой концентрации определяемого вещества в *i*-ом образце, мг/дм^3;

C_i – аттестованное значение массовой концентрации определяемого вещества в *i*-ом образце, мг/дм^3.

Для каждой выбранной точки диапазона измерений используют не менее 7 образцов с одинаковой массовой концентрацией и рассчитывают $K_{пi}$ для каждого результата анализа. Поправочный коэффициент $K_{пср}$, учитывающий потери при пробоподготовке, для всего диапазона измерений, рассчитывают как среднее арифметическое значение полученных коэффициентов $K_{пi}$. *Поправочный коэффициент обязательно устанавливают при внедрении*

методики и проверяют при смене оператора, осуществляющего пробоподготовку.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений концентраций 2,4-Д выполняют следующие операции.

9.1. Подготовка реактивов

9.1.1. Очистка натрия сернокислого. Натрий сернокислый трижды промывают гексаном, отдувают гексан током воздуха и сушат в сушильном шкафу при температуре 105–120 °С в течение 6 час.

9.1.2. Приготовление раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией ~6 моль/дм^3. В коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 100 см^3 дистиллированной воды и медленно при перемешивании добавляют 100 см^3 концентрированной хлороводородной кислоты.

Раствор хранят при комнатной температуре не более 1 года.

9.1.3. Очистка гексана. Гексан перегоняют с помощью установки (см. п. 3.2.10), отбрасывая первую и последнюю порцию отгона. Проверку чистоты гексана осуществляют с помощью хроматографа. Для этого в коническую колбу вместимостью 50 см^3 помещают 10 см^3 гексана и упаривают до объема ~ 3 см^3 на песчаной бане при температуре 65±5 °С в токе воздуха или азота. Остаток экстракта переносят в мерную пробирку вместимостью 10 см^3 и упаривают до конечного объема 1 см^3. Полученный экстракт анализируют в условиях хроматографирования пробы. Гексан считают пригодным при отсутствии на хроматограмме пиков, мешающих определению метилового эфира 2,4-Д.

9.1.4 *Очистка метилена хлористого.* Метилен хлористый перегоняют с помощью установки (см. п. 3.2.10.), отбрасывая первую и последнюю порцию отгона. Проверку чистоты метилена хлористого осуществляют с помощью хроматографа. Для этого 30 см^3 метилена хлористого помещают в коническую колбу вместимостью 50 см^3 и упаривают до объема ~ 3 см^3 на песчаной бане при температуре 65±5 °С в токе воздуха или азота, остаток экстракта переносят в мерную пробирку вместимостью 10 см^3 и упаривают до конечного объема 1 см^3. Затем экстракт анализируют в условиях хроматографирования пробы. На хроматограмме не должны присутствовать пики, мешающие определению метилового эфира 2,4-Д.

9.2. Подготовка аппаратуры

Газовый хроматограф, масс-спектрометрический детектор (МСД), электронозахватный детектор (ЭЗД) и автоматическое устройство для отбора и ввода проб выводят на рабочий режим в соответствии с условиями,

указанными в п. 8.1. На компьютере в программе управления активизируют метод анализа.

9.3. Подготовка пробы

В мензурку вместимостью 500 см^3 помещают 500 см^3 анализируемой пробы воды, подкисляют хлороводородной кислотой до pH~1, проверяя значение pH с помощью индикаторной бумаги, добавляют натрий хлористый до насыщения и переносят содержимое мензурки в делительную воронку вместимостью 1000 см^3, добавляют в делительную воронку 30 см^3 хлористого метилена или диэтилового эфира, воронку закрывают притертой пробкой, несколько раз интенсивно встряхивают, открывая периодически кран воронки, чтобы выпустить пары хлористого метилена или диэтилового эфира. Затем делительную воронку устанавливают в кольцо шюттель-аппарата, закрепляют держателем и включают шюттель-аппарат на 10 мин. со скоростью 60–80 встряхиваний в мин. После остановки шюттель-аппарата делительную воронку оставляют в покое до разделения фаз (~15 мин). Затем экстракт собирают в коническую колбу вместимостью 25 см^3, пропуская через коническую воронку с 6–8 г (слой ~1,5 см) безводного натрия сернокислого (на дно конусной части воронки следует положить кусочек ваты). Перед использованием коническую воронку с натрием сернокислым и ватой промывают 5–7 см^3 хлористого метилена или диэтилового эфира. Далее экстракт осторожно упаривают досуха в токе воздуха на песчаной бане при температуре 65 ± 5 °С. К сухому остатку приливают 2,5 см^3 5 % раствора ацетила хлористого в метаноле, колбу присоединяют к обратному холодильнику и нагревают на песчаной бане при температуре 65±5 °С в течение 40 мин. Затем охлаждают до комнатной температуры и переносят содержимое колбы в делительную воронку вместимостью 250 см^3, добавляют 10 см^3 дистиллированной воды и экстрагируют 10 см^3 гексана в течение 2–3 мин. Экстракт пропускают через воронку с безводным натрием сернокислым (предварительно промытым гексаном) и упаривают на песчаной бане при температуре 65±5 °С в токе воздуха до объема ~3 см^3 и переносят в мерную пробирку вместимостью 10 см^3. Колбу из-под экстракта обмывают 1–2 см^3 гексана, смыв добавляют в ту же пробирку и упаривают до конечного объема 1 см^3. Затем экстракт помещают во флакон вместимостью 2 см^3 и герметично закрывают.

9.4. Выполнение измерений

Полученные экстракты хроматографируют в тот же день. В случае невозможности немедленного проведения анализа экстракты хранят в герметично укупоренных флаконах вместимостью 2 см^3 в морозильной камере при температуре –(12–24) °С не более 1 месяца. Экстракты, хранившиеся в холодильнике, перед анализом выдерживают при комнатной температуре в течение 20 минут.

При работе с электронно-захватным детектором метиловый эфир 2,4-Д идентифицируют по времени удерживания в соответствии с градуировкой, время удерживания не должно отличаться от установленного при градуировке более чем на 30 с. На хроматограмме измеряют площадь пика метилового эфира 2,4-Д, результаты измерений обрабатывают в соответствии с п. 10.

Пример типичной хроматограммы метилового эфира 2,4 Д представлен в приложении 2.

При работе с масс-спектрометрическим детектором анализ 2,4-Д осуществляют в режиме селективного детектирования. Проводят идентификацию ионов в соответствии с таблицей 4, соблюдая следующие правила:

- относительная интенсивность пиков 4-х ионов (основного и подтверждающих) на хроматограмме не должна отличаться более чем на 20% от относительной интенсивности этих пиков в справочном масс-спектре. Справочный масс-спектр может быть получен анализом градуировочного раствора на ГХ/МС-системе или взят из справочной библиотеки;
- время удерживания не должно отличаться от установленного при градуировке более чем на 30 с.

На хроматограмме измеряют площадь пика основного иона. Результаты измерений обрабатывают в соответствии с п. 10.

В случае, когда концентрация в экстракте выше 0,001 мг/дм^3, экстракт следует разбавить гексаном и провести измерение концентрации повторно. При вычислении результатов измерений необходимо учесть степень разбавления.

10. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Обработку результатов измерений массовых концентраций 2,4-Д выполняют с помощью управляющей программы в соответствии с градуировочной характеристикой с учетом концентрирования и потерь при пробоподготовке.

$$X = \frac{S_x * V_э}{A * K_{пер} * V_a} * 1000 ,$$

где X – массовая концентрация определяемого вещества в пробе, мг/дм^3;

S_x – площадь пика определяемого вещества в экстракте, мВ*с;

$V_э$ – объем экстракта, см^3;

A – относительный градуировочный коэффициент, мВ*с*см^3/мг (см. п. 8.4);

V_a – объем анализируемой пробы воды, см^3

$K_{пер}$ – поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке (п. 8.5).

1000 – коэффициент для перевода массовой концентрации в мг/дм^3.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. Результаты количественного анализа в протоколе представляют в виде:

$$X \pm \Delta \text{ , мг/дм}^3\text{,}$$

где $\Delta = \delta * 0{,}01 * X$,

δ – значение характеристики погрешности (табл. 1).

11.2. Результаты измерений при занесении в протокол анализа округляют с точностью до:

при концентрации от 0,0001 мг/дм^3 до 0,001 мг/дм^3 - 0,00001 мг/дм^3;
при концентрации от 0,001 мг/дм^3 до 0,01 мг/дм^3 - 0,0001 мг/дм^3;
при концентрации от 0,01 мг/дм^3 до 0,1 мг/дм^3 - 0,001 мг/дм^3.

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости), осуществляют в соответствии с требованиями раздела 5.2. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений не должно превышать предела повторяемости (r). Значения r приведены в табл. 6.

12.2. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят с учетом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости (R). Значения R приведены в табл. 6.

Таблица 6

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений (при доверительной вероятности P=0,95)

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов измерений), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R, %
от 0,0001 до 0,0005 включ.	56	78
св. 0,0005 до 0,001 включ.	50	70
св. 0,001 до 0,01 включ.	34	48
св. 0,01 до 0,1 включ.	25	34

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

13.1. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности погрешности и среднеквадратического отклонения повторяемости и промежуточной прецизионности).

13.2. Контроль процедуры выполнения измерений с использованием образцов для контроля:

Анализируют образец для контроля, приготовленный с использованием ГСО или вещества гарантированной чистоты. Результат контрольной процедуры $К_к$ (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$K_K = X - C \text{, где}$$

Х–результат анализа, мг/дм^3;

С–аттестованное значение определяемого вещества в образце для контроля, мг/дм^3.

Для оценки качества процедуры выполнения анализа рассчитывают норматив контроля К (мг/дм^3) по формуле:

$$К = Х \times \delta_д \times 0{,}01,$$

где $\pm$ $\delta_д$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению ОК.

Примечание: На первом этапе допускается считать $\delta_л = 0{,}84 \times \delta$, где δ – показатель точности МВИ (см. табл. 1).

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию:

$$|К_к| \leq |К|,$$

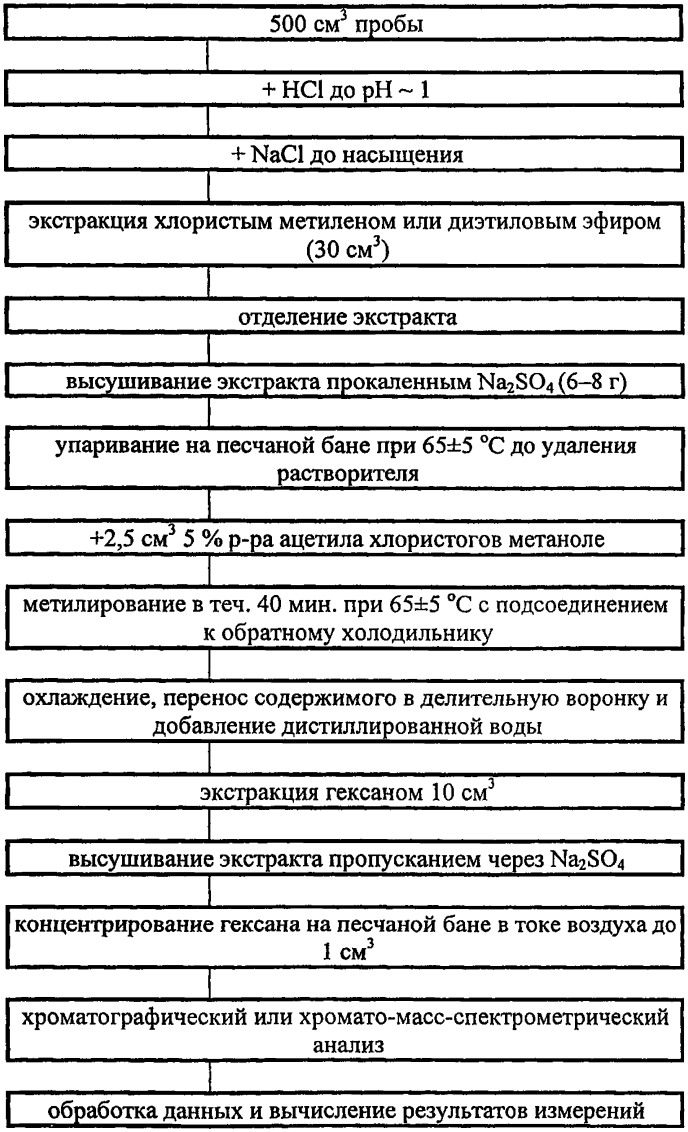
процедуру анализа признают удовлетворительной. Претензии к качеству процесса измерений не предъявляют.

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

13.3. Процедуру контроля стабильности показателей качества результатов анализа (повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и погрешности) проводят в соответствии с порядком, установленным в лаборатории.

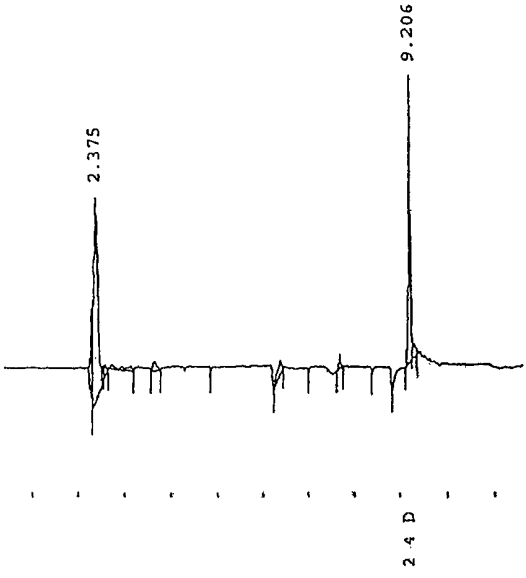
ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Блок-схема анализа



ПРИЛОЖЕНИЕ 2 (рекомендуемое)

Пример типичной хроматограммы метилового 2,4-Д при работе с электронно-захватным детектором



2229

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

Государственный научный метрологический центр

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 223.1.01.11.124/2008

Методика выполнения измерений массовых концентраций 2,4-Д в питьевых, природных и сточных водах методом ГХ/МС,

наименование измеряемой величины; объекта и метода измерений

разработанная Аналитическим центром контроля качества воды ЗАО «РОСА» (г. Москва),

наименование организации (предприятия), разработавшей МВИ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений

вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ, теоретическое или экспериментальное исследование МВИ, другие виды работ

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в приложении.

Приложение: метрологические характеристики МВИ на 1 листе

Зам. директора по научной работе С.В. Медведевских

Зав. лабораторией Г.И. Терентьев

Дата выдачи: 17.11.2008 г.

Срок действия: -----

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская,4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

METRON

Приложение к свидетельству № 223.1.01.11.124/2008
об аттестации методики выполнения измерений массовых концентраций 2,4-Д в питьевых, природных и сточных водах методом ГХ/МС

1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости и правильности

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное значение среднеквадратического отклонения повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное значение среднеквадратического отклонения воспроизводимости), σ_R,%	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности P=0.95), $\pm \delta_c$,%	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0.95), $\pm \delta$,%
от 0,0001 до 0,0005 включ.	20	28	10	56
св. 0,0005 до 0,001 включ.	18	25	10	50
св. 0,001 до 0,01 включ.	12	17	9	35
св. 0,01 до 0,1 включ.	9	12	9	25

2 Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,0001 до 0,0005 включ.	56	78
св. 0,0005 до 0,001 включ.	50	70
св. 0,001 до 0,01 включ.	34	48
св. 0,01 до 0,1 включ.	25	34

3 При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм контроля исполнителем процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений. Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Старший научный сотрудник лаборатории 223 ФГУП «УНИИМ» О.В.Кочергина

* соответствует относительной расширенной неопределенности при коэффициенте охвата k =2