

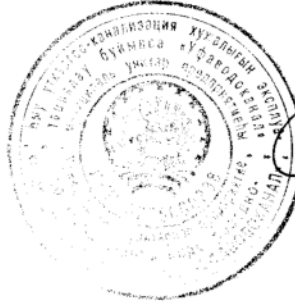
Утратившая силу. Заключена на МУ УВК 1.31 - 2013.  
Утв. 10.04.13г. Указ ОМН ККА ЧРБП Тимуров Р.В.

Муниципальное унитарное предприятие  
по эксплуатации водопроводно-канализационного хозяйства  
(МУП "Уфаводоканал")

15.04.13г.

НИФТР и СТ КЫРГЫЗСТАНДАРТ  
**РАБОЧИЙ  
ЭКЗЕМПЛЯР**

УТВЕРЖДАЮ  
Технический директор  
МУП "Уфаводоканал"




 Л.И.Кантор

" 04 " июня 2008 г.

Методика выполнения измерений массовой концентрации 2,4 - Д,  
симазина, атразина, пропазина, прометрина в питьевых и природных  
водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

МП УВК 1.31 - 2008

Уфа  
2008

МУП «Уфаводоканал»	
Учен ЦХБА № 1	
01.09.2009г.	
дата	подпись

## 1 ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации 2,4-Д (2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты), ее солей и ряда симм-триазиновых пестицидов: симазина, атразина, пропазина и прометрина в пробах питьевых и природных вод, включая воду подземных и поверхностных источников водоснабжения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с предварительной жидкость-жидкостной экстракцией хлористым метиленом. Диапазон массовых концентраций: 2,4-Д – от 0,0002 мг/дм<sup>3</sup> до 0,01 мг/дм<sup>3</sup>, симазина и атразина – от 0,0001 мг/дм<sup>3</sup> до 0,002 мг/дм<sup>3</sup>, пропазина и прометрина от 0,0003 мг/дм<sup>3</sup> до 0,002 мг/дм<sup>3</sup>. Верхний предел измерений концентрации для симм-триазиновых пестицидов может быть расширен без потери точности в 10 раз за счет разбавления экстракта пробы.

В основу данной методики количественного химического анализа положены методика ЕРА [1], а также методические разработки фирмы Hewlett-Packard [2].

## 2 НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Нормы погрешности измерений – допускаемые значения показателя точности, характеризующие требуемую точность измерений, указаны в ГОСТ 27384 "Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств".

Настоящая методика обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, значения которой не превышают значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Показатель	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение повторяемости)*, $\sigma_r$ , мг/дм <sup>3</sup>	Показатель воспроизводимости (среднее квадратическое отклонение воспроизводимости)*, $\sigma_R$ , мг/дм <sup>3</sup>	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики, с принятой вероятностью Р 0,95)*, $\pm \Delta$ , мг/дм <sup>3</sup>
2,4 - Д	от 0,0002 до 0,01 вкл.	0,11X	0,16X	0,38X
симазин	от 0,0001 до 0,002 вкл.	0,12X	0,20X	0,44X
атразин	от 0,0001 до 0,002 вкл.	0,12X	0,20X	0,42X
пропазин	от 0,0003 до 0,002 вкл.	0,10X	0,12X	0,34X
прометрин	от 0,0003 до 0,002 вкл.	0,12X	0,14X	0,36X

\* Значения показателей качества приведены в виде зависимости от значения массовой концентрации (X) анализируемых пестицидов в пробе, мг/дм<sup>3</sup>.

Значение показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лаборатории на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

### 3 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Определяемые данной МВИ пестициды (2,4-Д, атразин, симазин, пропазин, прометрин) извлекают из подкисленной пробы воды хлористым метилом, экстракт концентрируют, упаривают досуха, растворяют в смеси ацетонитрил : вода в соотношении (30:70) и анализируют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в обращенно-фазовом варианте с ультрафиолетовым детектором при  $\lambda = 230$  нм. Идентификацию пестицидов в пробе осуществляют по временам удерживания.

Количественный расчет содержания 2,4-Д, атразина, симазина, пропазина, прометрина проводят с использованием градуировочной характеристики, установленной методом внешнего стандарта.

На определение пестицидов в воде могут влиять:

- загрязнения реагентов, стеклянной посуды;
- содержание остаточного хлора в питьевой воде [3, 4];
- матричные примеси, которые соэкстрагируются из пробы и элюируются из хроматографической колонки при выбранных условиях одновременно с анализируемым компонентом [5].

Присутствие загрязнений посуды и реактивов выявляется при проведении "холостых" опытов. Для устранения этого влияния рекомендуется использовать особо чистые растворители и реагенты, прокалывать используемые соли и стеклянную посуду в муфельной печи при  $400^{\circ}\text{C}$ .

Наличие остаточного хлора определяют йодометрически по известной методике [6], для удаления остаточного хлора используется тиосульфат натрия в количестве 100 мг на 1 дм<sup>3</sup> пробы.

Для подтверждения идентификации и установления влияния матричных примесей используется сравнительное детектирование пестицидов при двух длинах волн поглощения:  $\lambda_{ex} = 230$  нм и 285 нм. При этом отношение откликов детектора ( $S_{\lambda=230}/S_{\lambda=285}$ ) должно быть равно: для 2,4-Д –  $4,9 \pm 0,1$ ; для симазина –  $53,0 \pm 1,5$ ; атразина –  $52,5 \pm 4,0$ , пропазина –  $72 \pm 2,0$ , прометрина –  $16 \pm 2,0$ . Отклонение от данных величин свидетельствует о присутствии в пробе мешающих примесей, которые накладываются на пик соответствующего пестицида. Для устранения этого влияния рекомендуется проводить градиентное элюирование. Также для подтверждения идентификации рекомендуется регистрировать спектрограмму вещества при остановке потока элюента на вершине пика.

Определению симазина и 2,4-Д может мешать высокое содержание гуминовых кислот, в таких случаях необходимо проводить оптимизацию условий хроматографического анализа, в том числе и градиентное элюирование.

### 4 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ

#### 4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

Хроматограф жидкостной – аналитическая система, состоящая из устройства для подачи элюента, ввода пробы, аналитической колонки, детектора и средства для регистрации и измерения пиков:

изократический насос постоянной скорости, типа "HP 1050";

колонка размером  $250 \times 2,1$  с обращенной фазой, типа Silasorb Shp, C<sub>18</sub>, диаметр частиц 9 мкм;

детектор ультрафиолетовый типа "HP 1050" с изменяемой длиной волны;

устройство ввода пробы – инжектор типа "Reodyne" с петлей на 20 мкл;

средство измерения пиков – интегратор или компьютер с программным обеспечением;

устройство для дегазации элюента, типа "HP1050" On Line Degasser.

Делительная воронка вместимостью 0,5 и 1 дм<sup>3</sup> по ГОСТ 25336

Холодильник прямой (Либиха) со шлифом по ГОСТ 25336

Колбы мерные вместимостью 2-50-1; 2-100-1 по ГОСТ 1770

Колбы с притертыми пробками вместимостью 250 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336  
Пипетки градуированные 5-1-2-0,5; 5-1-2-1; 5-1-2-5; 5-1-2-10 по ГОСТ 29227  
Цилиндры мерные 1-50, 1-500, 1-1000 по ГОСТ 1770  
Шприцы для жидкостной хроматографии вместимостью 100 мкл, типа "Hamilton"  
Шприц для разбавления сухого экстракта, типа "Рекорд", вместимостью 2 см<sup>3</sup> по ТУ 64-1-3772-84

Эксикатор по ГОСТ 25336

Аппарат Кудерна-Даниша (для концентрирования экстрактов)

Баня водяная по ТУ 46-22-608

Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919

Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 или 210 г и ценой деления 0,1 мг по ГОСТ 24104

Шкаф сушильный типа ШСС-80п по ТУ 64-1-909-80

Электрическая муфельная печь типа Аверон 011У по ТУ 9452-002-25014322-96

pH-метр-милливольтметр типа "pH-150". Преобразователь pH-метра-милливольтметра соответствует требованиям группы 3 ГОСТ 22261

Государственный стандартный образец состава пестицида 2,4-Д с аттестованным значением массовой доли

Государственный стандартный образец состава пестицида атразина с аттестованным значением массовой доли

Государственный стандартный образец состава пестицида симазина с аттестованным значением массовой доли

Государственный стандартный образец состава пестицида пропазина с аттестованным значением массовой доли

Государственный стандартный образец состава пестицида прометрина с аттестованным значением массовой доли

#### 4.2 Реактивы и материалы

Хлористый метилен по ТУ 6-09-06-856-77, хч.

Ацетонитрил по ТУ 6-09-14-2167-87, осч.

Тиосульфат натрия по ТУ 6-09-01-313-75, чда.

Хлорид натрия по ГОСТ 4233, чда.

Сульфат натрия безводный по ГОСТ 4166, чда.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, хч.

Кислота уксусная, ледяная по ГОСТ 61, хч.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709

Примечание - Допускается применять другие средства измерений, аппаратуру, вспомогательные устройства, реактивы с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных в п.4, в т.ч. импортные.

## 5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

К работе допускаются лица, прошедшие специальный инструктаж согласно ГОСТ 12.0.004.

При выполнении анализа необходимо соблюдать требования техники безопасности:

при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007;

при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019;

взрыво- и пожароопасность по ГОСТ 12.1.10; ГОСТ 12.1.004;

средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009;

санитарно-гигиенические требования по ГОСТ 12.1.005.

При выполнении измерений следует соблюдать правила безопасной работы на жидкостном хроматографе, изложенные в инструкции по эксплуатации хроматографа.

Все работы, связанные с растворителями (экстракция, концентрирование, разбавление сухих остатков) должны проводиться в вытяжном шкафу.