

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ.**

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ  
КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРПИРИФОСА 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 Гидрохимическим институтом в 1995 г. № 140

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН в 1995 г. № 485

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

## Введение

Инсектицид хлорпирифос (дурсбан, хлорпирафос) широко применяется в агрохимической практике для борьбы с насекомыми-вредителями, что обуславливает поступление этого инсектицида в водные объекты с ливневым стоком с сельхозугодий и через атмосферу.

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

Предельно допустимая концентрация (ПДК) хлорпирифоса для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения -- 2 мкг/дм<sup>3</sup>. В водных объектах рыбохозяйственного назначения присутствие хлорпирифоса не допускается.

Настоящий РД при использовании по варианту 1 (двухкратное экстрагирование проб воды н-гексаном объемами по 10 см<sup>3</sup>) может применяться совместно с РД 52.24.411-95 "Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации паратион-метила, карбофоса, диметоата, фозалона в поверхностных водах суши газохроматографическим методом" и с РД 52.24.459-95 "Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации эптама, молината, триаллата, тиобенкарба в поверхностных водах суши газохроматографическим методом" для определения в одной пробе воды хлорпирифоса и других фосфорорганических пестицидов, а также гербицидов-тиокарбаматов.

При использовании по варианту 2 (однократное экстрагирование проб воды н-гексаном объемом 2,5 см<sup>3</sup>) настоящий РД может применяться совместно с вариантом 2 РД 52.24.412-95 "Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации гексахлорбензола, альфа-, бета- и гамма-ГХЦГ, дикофола, дигидрогептахлора, 4,4'-ДДТ, 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, трифлуралина в водах газохроматографическим методом" в целях определения в одной пробе воды хлорпирифоса, а после обработки микроэкстракта серной кислотой по РД 52.24.412-95 также хлорорганических пестицидов и трифлуралина (трефлана).

# РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРПИРИФОСА 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 хлорпирифоса в пробах поверхностных вод суши в диапазоне 0,100-3,00 мкг/дм<sup>3</sup>.

При анализе проб воды с массовой концентрацией хлорпирифоса, превышающей верхний предел указанного выше диапазона, необходимо разбавление экстракта, подлежащего хроматографированию.

### 2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

Нормы погрешности для выполнения измерений хлорпирифоса в ГОСТ 27384 не установлены.

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 хлорпирифоса, С, мкг/дм <sup>3</sup>	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм <sup>3</sup>		Характеристика погрешности, мкг/дм <sup>3</sup> , Δ
	случайной, $\sigma(\dot{\Delta})$	систематической Δ	
1 0,100 - 3,00	0,04 · С	0,03 · С	0,08 · С
2 0,100 - 3,00	0,06 · С-0,003	0,05 · С-0,002	0,12 · С-0,006

При выполнении измерений массовой концентрации хлорпирифоса свыше 3,00 мкг/дм<sup>3</sup> погрешность измерения не превышают значений, рассчитанных по приведенным в таблице 1 зависимостям.

### 3 Метод измерения

Определение основано на извлечении хлорпирифоса из пробы воды экстрагированием н-гексаном и количественном его определении методом газожидкостной хроматографии с азотселективным (термоионным или термоаэрозольным) детектором.

По варианту 1 методики извлечение пестицида из пробы воды осуществляют с помощью двукратной экстракции н-гексаном (2 x 10 см<sup>3</sup>);

по варианту 2 - с помощью микроэкстракции, т.е. однократной экстракции н-гексаном объемом 2,5 см<sup>3</sup>. Вариант 2 более экспрессен и менее трудоёмок, но требует более высокой квалификации аналитика.

Идентификацию хлорпирифоса осуществляют по времени его удерживания. Количественный расчёт содержания хлорпирифоса проводят 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 пределом 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

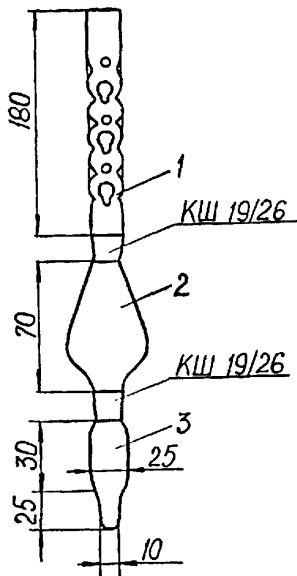
4.1.6 Шкаф сушильный с регулируемым нагревом любого типа - 1

4.1.7 Микрокомпрессор аквариумный любого типа - 1

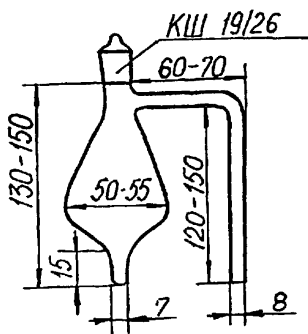
4.1.8 Насос вакуумный ВН-494 или аналогичного типа - 1

- 4.1.9 Центрифуга настольная ОПн-3 с ротором-крестовиной или аналогичного типа со скоростью вращения до 3000 об/мин - 1
- 4.1.10 Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемым нагревом любого типа - 1
- 4.1.11 Баня водяная любого типа - 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. рисунок 1б) - 6

а



б

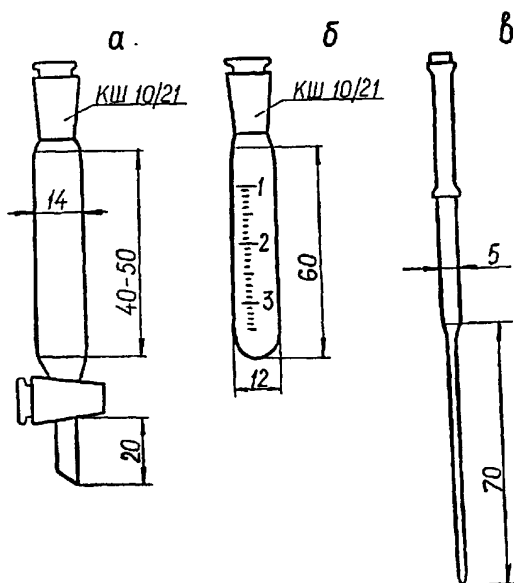


а – аппарат Кудерна-Даниша (1 – дефлегматор, 2 – средняя часть аппарата, 3 – пробирка для сбора концентрата); б – колба с Г-образным отводом

Рисунок 1 – Устройства для концентрирования экстрактов

**РД 52.24.485-95**

4.1.13 Генератор водорода типа СГС-2, ТУ 6-091-1.550.004 или см. 4.2.10	- 1
4.1.14 Колонка хроматографическая стеклянная внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м	- 1
4.1.15 Колбы мерные, ГОСТ 1770, вместимостью:	25 см <sup>3</sup> - 2
	50 см <sup>3</sup> - 1
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> - 3
4.1.17 Пробирки градуированные с притертыми пробками исполнения 2 с ценой деления 0,1 см <sup>3</sup> , ГОСТ 1770, вместимостью 10 см <sup>3</sup>	- 5
4.1.18 Цилиндры мерные, ГОСТ 1770, вместимостью:	10 см <sup>3</sup> - 1
	25 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 Стаканы химические, ГОСТ 25336, вместимостью	500 - 1000 см <sup>3</sup> - 6
4.1.23 Пробки стеклянные с конусным шлифом с соединительным краном, ОСТ 25-79-76	- 6
4.1.24 Воронки делительные, вместимостью 10 см <sup>3</sup> по ГОСТ 25336 или см. рисунок 2а	- 6
4.1.25 Пробирки градуированные с притёртыми пробками вместимостью 5 см <sup>3</sup> по ГОСТ 25336 или см. рисунок 2б	- 12
4.1.26 Пипетка для отбора гексановых микроэкстрактов (рисунок 2в)	- 1
4.1.27 Сменные капилляры к пипеткам для отбора микроэкстрактов (рисунок 2в)	- 12
4.1.28 Эксикатор, ГОСТ 25336	- 1
4.1.29 Слянка для очистки газов СПТ, ГОСТ 25336	- 1



- а - делительная воронка вместимостью 10 см<sup>3</sup>;  
 б - пробирка с притёртой пробкой для сбора микроэкстрактов;  
 в - пипетка со сменными капиллярами для сбора микроэкстрактов

Рисунок 2 - Нестандартное оборудование для работы с микроэкстрактами

## 4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Стандартный образец или препарат хлорпирифоса 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 0,125-0,16 мм или 0,16-0,20 мм) с 5 % нанесенной неподвижной фазы EGSP-Z или OV-210

4.2.3 н-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



## **РД 52.24.485-95**

- 4.2.5 Сульфат натрия безводный, ч.д.а. ГОСТ 4166
- 4.2.6 Кислота соляная концентрированная, х.ч., концентрированная, ГОСТ 3118
- 4.2.7 Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181
- 4.2.8 Дистиллированная вода, ГОСТ 6709
- 4.2.9 Азот газообразный особой чистоты, МРТУ 6-02-375, или азот нулевой поверочный, ТУ 6-21-39 - 1 баллон
- 4.2.10 Водород газообразный, ГОСТ 3022 - 1 баллон  
или см. 4.1.13
- 4.2.11 Воздух газообразный, ГОСТ 9-010 - 1 баллон
- 4.2.12 Уголь активный БАУ, ГОСТ 6217
- 4.2.13 Стеклоткань, ГОСТ 10146, промытая н-гексаном и хлороформом
- 4.2.14 Вата медицинская, ГОСТ 5556, промытая н-гексаном и хлороформом
- 4.2.15 Трубка Ф-4Д электроизоляционная фторопластовая ГОСТ, с внутренним диаметром 4-5 мм.
- 4.2.16 Трубка из силиконовой резины с внутренним диаметром 5-6 мм

### **5 Отбор проб, их хранение**

Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 с помощью стеклянного батометра. Из батометра пробу без фильтрования 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 хлорпирифоса 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 гексановые экстракты (7.2.1) или микроэкстракты после их центрифугирования (7.3) в стеклянной посуде с притёртыми пробками могут храниться при температуре 5-7 °С в течение 1 мес.

## 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.

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

Для приготовления раствора с\*мешивают одинаковые объемы концентрированной соляной кислоты и дистиллированной воды.

#### 6.1.3 Сульфат натрия, водный раствор

Растворяют 130 г безводного сульфата натрия в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 дм<sup>3</sup>.

### 6.2 Приготовление стандартных растворов хлорпирифоса

Стандартные растворы хлорпирифоса готовят из стандартных образцов или препаратов хлорпирифоса.

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

#### 6.2.1 Основной стандартный раствор хлорпирифоса

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

Для приготовления основного стандартного раствора хлорпирифоса концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup> отвешивают на аналитических весах 0,005 г пестицида, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, растворяют навеску в небольшом количестве ацетона и доводят объем до метки на колбе ацетоном спустя 2 ч после растворения навески пестицида. Полученному раствору приписывают концентрацию 100 мкг/см<sup>3</sup>. Раствор хранят в холодильнике не более 6 мес.

### 6.2.2 Промежуточный стандартный раствор 1 хлорпирифоса

Промежуточный стандартный раствор 1 хлорпирифоса концентрацией  $10 \text{ мкг/см}^3$  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  $10 \text{ мкг/см}^3$ .

Раствор хранят в холодильнике не более 3 мес.

### 6.2.3 Промежуточный стандартный раствор 2 хлорпирифоса

Промежуточный стандартный раствор 2 хлорпирифоса концентрацией  $1 \text{ мкг/см}^3$  готовят из промежуточного стандартного раствора 1. Для этого пипеткой вместимостью  $5 \text{ см}^3$  отбирают  $2,5 \text{ см}^3$  промежуточного стандартного раствора 1 в мерную колбу вместимостью  $25 \text{ см}^3$  и доводят объем до метки на колбе ацетоном. Полученному раствору приписывают концентрацию  $1 \text{ мкг/см}^3$ .

Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

### 6.2.4 Рабочие стандартные растворы хлорпирифоса

Растворы, дозируемые в хроматограф при анализе проб воды, готовят из промежуточных стандартных растворов хлорпирифоса в пробирке вместимостью  $10 \text{ см}^3$  (4.1.17), отмеряя объемы растворов пипетками вместимостью  $1 \text{ см}^3$ ,  $2 \text{ см}^3$  и  $5 \text{ см}^3$ .

До объема  $10 \text{ см}^3$  смесь доводят ацетоном. Приписываемое значение концентрации хлорпирифоса в каждом из рабочих стандартных растворов указано в табл. 2.

Растворы хранят в холодильнике не более 1 мес.

### 6.3 Подготовка хроматографической колонки

Стекланную хроматографическую колонку внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м промывают последовательно ацетоном и n-гексаном, сушат при температуре  $110-120 \text{ }^\circ\text{C}$  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 стекловолкна 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.

Таблица 2 - Рабочие стандартные растворы хлорпирифоса

Номер раствора	Используемый раствор хлорпирифоса	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 2	0,5	0,05
2	промежуточный 2	1,0	0,10
3	промежуточный 2	2,5	0,25
4	промежуточный 1	0,5	0,50
5	промежуточный 1	1,5	1,50

Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловолкна 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, устанавливают расход газа-носителя (азота) через колонку 30-40 см<sup>3</sup>/мин и проверяют герметичность соединений.

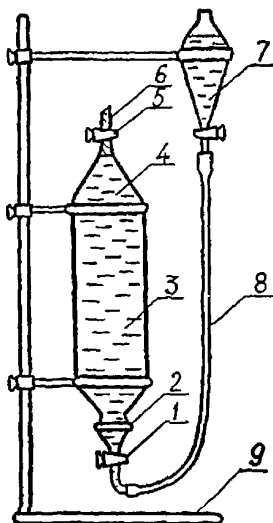
Устанавливают необходимый режим работы хроматографа (7.4). После выхода прибора на рабочий режим вводят несколько раз по 4-5

мм<sup>3</sup> рабочего стандартного раствора хлорпирифоса (6.2.4) и проверяют эффективность хроматографирования пестицида.

## 6.5 Подготовка оборудования для микроэкстракции

### 6.5.1 Устройство для микроэкстракции

Микроэкстракцию (однократное извлечение пестицидов из пробы воды 2,5 см<sup>3</sup> н-гексана) производят с помощью устройства, представленного на рисунке 3.



- 1 - пробка-кран, 2 - кольцо для фиксации пробки-крана, 3 - делительная воронка, 4 - водный слой, 5 - сливной кран, 6 - гексановый экстракт, 7 - вспомогательная воронка, 8 - фторопластовая трубка, 9 - штатив

Рисунок 3 - Схема устройства для микроэкстракции

Для наиболее полного отделения малых количеств экстракта, последний вытесняют вверх, добавляя после разделения слоев в основную

делительную воронку (поз. 3, рисунок 3) необходимое количество воды из вспомогательной делительной воронки (поз. 7).

Для сборки устройства надевают на горло основной делительной воронки проволочное кольцо с усиками (поз. 2), с помощью которого пружинками или резиновыми кольцами осуществляется фиксация пробки-крана (4.1.23; поз. 1, рисунок 3), и соединяют пробку-кран и вспомогательную воронку фторопластовой трубкой, изогнутой соответственно пробке-крану. Соединение фторопластовой трубки со стеклом осуществляется встык с помощью отрезков силиконовой трубки длиной 15-20 мм. Соединение и разъем должны быть выполнимы без усилий во избежание поломки стеклянных элементов устройства.

### 6.5.2 Подготовка пипетки для отбора микроэкстрактов

Пипетка для отбора микроэкстрактов представляет собой отрезок трубки из силиконовой резины диаметром 5-6 мм, который с одного конца закрыт отрезком стеклянной палочки длиной 5-6 мм (рисунок 2в). С другого конца в отрезок трубки вставляют сменные капилляры (4.1.27). После отбора микроэкстракта одной пробой в пипетке меняют использованный капилляр на другой, чистый, и после этого пипеткой осуществляют отбор микроэкстракта другой пробы.

### 6.6 Приготовление фильтра для очистки воздуха

Используемый для упаривания экстрактов воздух (7.2.2) необходимо очищать, пропуская через фильтр с активным углем. В качестве фильтра применяют склянку для очистки газов (4.1.29). 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 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды и обрабатывают ее согласно 7.2.1-7.2.2 или 7.3.

Если на хроматограммах холостого опыта имеется пик с временем удерживания хлорпирифоса, 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 Экстракционное извлечение хлорпирифоса из проб воды (вариант 1)

#### 7.2.1 Экстрагирование хлорпирифоса

Нефильтрованную пробу природной воды объемом 0,5 дм<sup>3</sup> помещают в делительную воронку и подкисляют раствором соляной кислоты (6.1.2) до pH 3-4 по универсальной индикаторной бумаге. Затем в делительную воронку мерным цилиндром вместимостью 10 или 25 см<sup>3</sup> вносят 10 см<sup>3</sup> н-гексана. Закрывают делительную воронку пробкой и экстрагируют пробу, встряхивая в течение 5 мин.

После экстрагирования содержимому делительной воронки дают расслоиться в течение 15-30 мин. Затем водную фазу переносят в химический стакан, а гексановый экстракт - в колбу с притёртой пробкой (4.1.19). Пробу воды возвращают в делительную воронку и ещё раз экстрагируют н-гексаном объемом 10 см<sup>3</sup>. Пробу воды после расслоения отбрасывают, а гексановый экстракт объединяют с первым экстрактом.

К объединённому гексановому экстракту 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 н-гексаном до появления первой капли.

Делительную воронку ополаскивают внутри н-гексаном объемом 8-10 см<sup>3</sup>, переносят эту порцию н-гексана из делительной воронки в

колбу, в которой был объединённый 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 8-10 см<sup>3</sup> н-гексана, который затем фильтруют через ту же воронку с сульфатом натрия.

Весь фильтрат (экстракты и промывные порции н-гексана) собирают в аппарат Кудерна-Даниша (4.1.12). Если экстракт необходимо оставить на хранение, то фильтрат собирают в колбу с притёртой пробкой.

### 7.2.2 Концентрирование экстракта

К аппарату Кудерна-Даниша, содержащему полученный по 7.2.1 гексановый экстракт, подсоединяют дефлегматор и помещают аппарат на водяную баню при температуре 90-95 °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<sup>3</sup>. Удаление растворителя длится 10-20 мин. Затем аппарат извлекают из водяной бани и охлаждают на воздухе.

Дефлегматор и среднюю часть аппарата обмывают изнутри 2-3 см<sup>3</sup> н-гексана и отсоединяют нижнюю пробирку с концентратом. Содержимое пробирки упаривают до объёма 1 см<sup>3</sup> струёй азота или воздуха (воздух очищают с помощью фильтра, описанного в 6.6). Аликвоту концентрата объёмом 4-5 мм<sup>3</sup> вводят в хроматограф для определения хлорпирифоса.

Если фильтрат гексанового экстракта собирали в колбу с притёртой пробкой (7.2.1), то после перенесения содержимого колбы в аппарат Кудерна-Даниша колбу ополаскивают дважды н-гексаном объёмами по 2-3 см<sup>3</sup>, промывные порции н-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 (4.1.11) под струёй азота или воздуха при температуре водяной бани 45-50 °С или с помощью ротационного испарителя (температура бани около 35 °С).



### 7.3 Микроэкстракционное извлечение хлорпирифоса из проб воды (вариант 2)

В основную делительную воронку установки для микроэкстракции (рисунок 3) вместимостью 1 дм<sup>3</sup> с помощью мерного цилиндра помещают нефильтрованную пробу воды объёмом 0,8-0,9 дм<sup>3</sup>, 80-90 см<sup>3</sup> раствора сульфата натрия (6.1.3) и 2,5 см<sup>3</sup> н-гексана. Закрывают делительную воронку шлифованной пробкой-краном, закрепляют пробку-кран с помощью пружинок или резиновых колец и энергично экстрагируют пробу в течение 3 мин, затем основную делительную воронку помещают в штатив установки сливным отростком вверх. После расслоения фаз (через 15-30 мин) соединяют пробку-кран с уравнительной трубкой, подсоединённой другим концом к сливному отростку вспомогательной делительной воронки, и вытесняют экстракт вместе с эмульсией через сливной кран основной делительной воронки в её сливной отросток. Экстракт вместе с эмульсией отбирают пипеткой-капельницей (см. рисунок 2б), переносят в градуированную пробирку вместимостью 5 см<sup>3</sup> (4.1.25), закрывают пробирку шлифованной пробкой и центрифугируют в течение 5 мин при 3000 об/мин.

В случае, если после центрифугирования значительная часть гексанового экстракта находится в виде эмульсии, осторожно круговыми движениями перемешивают экстракт с помощью пипетки (6.5.2), опустив в экстракт капилляр. Налипшую на кончик капилляра гелеобразную массу удаляют из пробирки и, в случае необходимости, повторяют центрифугирование.

Осветлившийся после центрифугирования экстракт пипеткой-капельницей (6.5.2) переносят в чистую пробирку (4.1.24). Из этой пробирки отбирают аликвоту экстракта объёмом 4-5 мм и вводят её в хроматограф для определения хлорпирифоса или оставляют экстракт в этой пробирке на хранение.

### 7.4 Хроматографирование

Хроматографирование концентрата экстракта, полученного по 7.2.2, или микроэкстракта, полученного по 7.3, осуществляют на хроматографе, подготовленном в соответствии с 6.4.

Для этого в испаритель хроматографа вводят 4-5 мм<sup>3</sup> рабочего стандартного раствора хлорпирифоса (6.2.4) и записывают хромато-

грамму. Устанавливают время удерживания хлорпирифоса по результатам 2-3 хроматографирований. Этот параметр следует проверять ежедневно перед началом определения после выхода хроматографа на рабочий режим. Время удерживания хлорпирифоса в зависимости от условий хроматографирования составляет 5-7 мин.

Затем в испаритель хроматографа вводят аликвоту (4-5 мм<sup>3</sup>) концентрата экстракта (7.2.2) или микроэкстракта (7.3). Хлорпирифос 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 - 200-215 °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;
- 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 пестицида находилась в пределах аттестованного диапазона концентраций. Если содержание хлорпирифоса в пробе превышает верхний предел измеряемого по методике диапазона концентраций, то концентрат экстракта (7.2.2) или микроэкстракт (7.3) разбавляют ацетоном в соответствующее число раз.

## 7.5 Определение коэффициентов пересчёта

В процессе проведения операций анализа проб воды (7.2.1-7.2.2 или 7.3) происходит некоторая потеря хлорпирифоса. Поэтому, во избежание получения заниженных результатов, в формулу, по которой рассчитывают содержание хлорпирифоса, введен коэффициент пересчёта  $K$ , учитывающий эту потерю (8.1). Величина потерь хлорпирифоса 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 дм<sup>3</sup> (при определении по варианту 1) или по 0,8-0,9 дм<sup>3</sup> (при определении по варианту 2) природной воды данного типа. В одну из проб пипеткой добавляют 1 см<sup>3</sup> (при определении по варианту 1) или 2 см<sup>3</sup> (при определении по варианту 2) стандартного раствора хлорпирифоса и содержимое этой делительной воронки перемешивают встряхиванием. Затем обе пробы анализируют, соответственно, по 7.2.1-7.2.2 и 7.4 или по 7.3-7.4.

Пробы воды, как с добавками стандартного раствора, так и без добавок, анализируют в 4-5 повторностях. Рассчитывают коэффициенты пересчёта по формулам, приведенным в 8.2. С пробами воды другого типа определение коэффициентов пересчёта повторяют.

Полученный при метрологической аттестации настоящей методики коэффициент пересчёта (К) составляет 1,07 при определении по варианту 1 и 1,11 при определении по варианту 2.

## 7.6 Устранение мешающих влияний

Применение полярных неподвижных фаз EGSP-Z и OV-210 при хроматографировании гексановых экстрактов проб позволяет осуществлять достаточно надёжное отделение хроматографического пика хлорпирифоса от хроматографических пиков переходящих в н-гексан компонентов природных вод и ряда пестицидов, в том числе паратион-метила (метафоса), карбофоса, тиобенкарба (сатурна).

## 8 Вычисление результатов измерений

### 8.1 Вычисление результатов измерений массовой концентрации хлорпирифоса

Если анализ проб воды осуществляли по варианту 1 (7.2.1-7.2.2, 7.4), то расчет содержания хлорпирифоса  $C_x$ , мкг/см<sup>3</sup>, проводят по формуле

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

если же анализ осуществляли по варианту 2 (7.3, 7.4), то расчёт содержания хлорпирифоса проводят по формуле

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot h_x \cdot (V_1 - a) \cdot K}{h_{ст} \cdot V_2}, \quad (2)$$

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

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

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

$V_1$  - объем концентрата экстракта (7.2.2), если определение проводили по варианту 1, или объем н-гексана, взятого для микроэкстракции (7.3), если определение проводили по варианту 2), см<sup>3</sup>;

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

$a$  - величина, учитывающая потери экстракта, получаемого по 7.3, равная 0,4 см<sup>3</sup> при окружающей температуре до 25 °С и 0,5 см<sup>3</sup> при температуре свыше 25 °С;

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

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

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

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

где  $\Delta$  - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации хлорпирифоса (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) хлорпирифоса вычисляют по формуле

$$K = \frac{C_d}{C_{пр} - C}, \quad (4)$$

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

$C_{пр}$  - 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>.

Если анализ проб осуществляли по варианту 1, то величины  $C_{пр}$  и  $C$  в формуле (4) находят по формуле (5):

$$C_{пр\text{ или } C} = \frac{C_{ст} \cdot h_x \cdot V_1}{h_{ст} \cdot V_2} \quad (5)$$

или, если анализ осуществляли по варианту 2, - по формуле (6):

$$C_{пр\text{ или } C} = \frac{C_{ст} \cdot h_x \cdot (V_1 - a)}{h_{ст} \cdot V_2} \quad (6)$$

где значения символов те же, что и в формулах (1) и (2), приведённых в 8.1.

## 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 хлорпирифоса в пробе без добавки ( $C$ ) и в пробе с известной добавкой ( $C_{пр}$ ). Добавка ( $C_d$ ) к пробе должна составлять не более 100 % от содержания хлорпирифоса в пробе. При отсутствии хлорпирифоса в пробе добавка

должна быть равна удвоенной минимально определяемой концентрации. Пробу с добавкой анализируют одновременно с рабочими пробами.

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

$$|C_{\text{сп}} - C - C_{\text{д}}| \leq K_{\text{п}} \quad (7)$$

Норматив контроля ( $K_{\text{п}}$ ) рассчитывают по формуле:

$$K_{\text{п}} = \Delta_{\text{с}} + 2,77 \sigma(\dot{\Delta}) \quad (P=0,95), \quad (8)$$

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

Если в исходной пробе хлорпирифос 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 хлорпирифоса 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.

10.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении определений, относятся к 2, 3, 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 хлорпирифосом.

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 хлорпирифоса 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 по варианту 1 требуется:

- на подготовку посуды - 1,5 чел.-ч;
- на приготовление реактивов, материалов и растворов - 1,5 чел.-ч;
- на проведение определения и вычисления - 11 чел.-ч.

Для проведения анализа серии из 6 проб воды по варианту 2 требуется:

- на подготовку посуды - 1,5 чел.-ч;
- на приготовление реактивов, материалов и растворов - 2,0 чел.-ч;
- на проведение определения и вычисления - 4,5 чел.-ч.

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

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 140  
об аттестации МВИ**

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

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

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.485-95.

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 её составляющих (P=0,95)

Диапазон измеряемых концентраций хлорпирифоса, 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>	
1 0,100 - 3,00	0,04 · С	0,03 · С	0,08 · С
2 0,100 - 3,00	0,06 · С-0,003	0,05 · С-0,002	0,12 · С-0,006

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.485-95.

3. Дата выдачи свидетельства: март 1995 г.

Директор

А.М. Никаноров

Главный метролог

А. А. Назарова