



Государственное унитарное предприятие
Республики Башкортостан
"УФАВОДОКАНАЛ"
(ГУП РБ "Уфаводоканал")



УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер

П.В. Серебряков

14 ноября 2023г.

Методика измерений массовой концентрации пестицидов
на основе производных феноксиуксусной кислоты и симм-триазина
в питьевой воде, воде подземных и поверхностных источников
водоснабжения методом высокоэффективной жидкостной
хроматографии

МУ УВК 1.31-2013





Настоящее издание методики выпущено взамен предыдущего издания МП УВК 1.31-2013 в редакции 2018г. и действует с 01.12.2023г. до выхода нового издания

1 ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Настоящий документ устанавливает методику измерений (МИ) массовой концентрации следующих пестицидов: 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д), 2-Метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты (МЦПА), симазина, атразина, пропазина и прометрина в питьевой воде, воде подземных и поверхностных источников водоснабжения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с детектированием по ультрафиолетовому (УФ) поглощению в диапазоне измерений массовых концентраций, указанном в таблице 1.

Верхняя граница диапазона измерений концентраций симазина, атразина, пропазина и прометрина может быть увеличена в 10 раз без потери точности определения за счет разбавления концентрата экстракта.

При разработке МИ в основу положены метод ЕРА [1] и методические рекомендации [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* повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности¹⁾ результатов анализа

в мг/дм³

№ п/п	Показатель	Диапазон измерений массовой концентрации	Показатель повторяемости результатов анализа (среднее квадратическое отклонение повторяемости результатов анализа), σ_r	Показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа (среднее квадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности результатов анализа), σ_{R_1}	Показатель точности результатов анализа (границы, в которых находится погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных в лаборатории при реализации МИ с принятой вероятностью $P = 0,95$), $\pm \Delta_r$
1	2,4 - Д	от 0,0002 до 0,01 вкл.	0,11X	0,13X	0,31X
2	МЦПА	от 0,0002 до 0,01 вкл.	0,16X	0,16X	0,32X
3	Симазин	от 0,0001 до 0,002 вкл.	0,12X	0,17X	0,37X
4	Атразин	от 0,0001 до 0,002 вкл.	0,12X	0,17X	0,35X
5	Пропазин	от 0,0003 до 0,002 вкл.	0,10X	0,10X	0,29X
6	Прометрин	от 0,0003 до 0,002 вкл.	0,12X	0,12X	0,30X

¹⁾ Установленные численные значения границ допускаемой абсолютной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности $U_{\text{лаб}}$ при коэффициенте охвата $k=2$

* Значения показателей качества приведены в виде зависимости от значения массовой концентрации (X, мг/дм³) анализируемых показателей в пробе воды.

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

Метод измерения основан на однократной экстракции пестицидов (2,4-Д, МЦПА, атразина, симазина, пропазина, прометрина) из пробы воды хлористым метилом, концентрировании экстракта и последующем анализе методом ВЭЖХ в обращенно-фазовом варианте с УФ-детектированием при длине волны поглощения $\lambda_{ex} = 230$ нм.

Идентификацию определяемых соединений осуществляют по абсолютным временам удерживания, установленным при хроматографировании градуировочных растворов.

Количественный расчет содержания пестицидов проводят на основании градуировочных зависимостей, устанавливаемых методом внешнего стандарта с помощью программного обеспечения прибора, с учетом коэффициента извлечения каждого соединения и степени концентрирования образца.

Блок-схема анализа приведена в Приложении А.

На определение пестицидов в воде могут влиять:

- загрязнения реагентов, стеклянной лабораторной посуды;
- остаточный активный хлор в пробах питьевой воды;
- матричные примеси, которые соэкстрагируются из пробы воды и элюируются из хроматографической колонки при выбранных условиях одновременно с анализируемым компонентом [3].

Присутствие загрязнений в реагентах и стеклянной лабораторной посуде выявляют при проведении холостых опытов. Для устранения этого влияния рекомендуется применять особо чистые растворители и реактивы, проводить подготовку используемых солей по 10.2.1 и 10.2.2, стеклянной посуды – по 10.1.

Остаточный активный хлор в воде определяют йодометрически по [4]. Его влияние устраняют добавлением в пробу воды натрия серноватистокислового.

При необходимости для подтверждения идентификации обнаруженных пестицидов и установления влияния матричных примесей используют метод спектральных отношений. Проводят дополнительную хроматографическую разгонку концентрата экстракта пробы воды с применением УФ-детектирования при $\lambda_{ex} = 285$ нм. При выбранных условиях хроматографического разделения по 10.5 отношение откликов детектора ($S_{\lambda=230}/S_{\lambda=285}$) – спектральное отношение должно быть равно следующим значениям: 2,4-Д – (4,4±0,3), МЦПА – (6,3±0,4), симазин – (59,0±4,0), атразин – (58,6±3,5), пропазин – (62,6±2,5), прометрин – (47,5±3,5). Получение при анализе концентрата экстракта пробы воды соответствующего значения спектрального отношения подтверждает правильность идентификации пестицида и отсутствие влияния матричных примесей в пробе воды.

4 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ

4.1 Средства измерений (утвержденного типа, внесенные в Госреестр средств измерений)

Хроматограф жидкостный типа HP 1050, укомплектованный:

- градиентным насосом постоянного расхода типа HP 1050 Series Quaternary Pumping System;
- устройством для дегазации элюента типа "HP 1050" On Line Degasser;
- хроматографической колонкой с обращенной фазой типа ZORBAX Eclipse XDB C-18 (длина – 25 см, внутренний диаметр – 4,6 мм, размер частиц – 5 мкм);
- детектором спектрофотометрическим типа "HP 1050" с изменяемой длиной волны;
- устройством ввода пробы – инжектором типа "Reodyne" с петлей вместимостью 0,05

см³;

- термостатом колонок типа Элситерм-1;
- компьютером с программным обеспечением типа HP ChemStation

Государственный стандартный образец (ГСО) 2,4-Д с аттестованным значением массовой доли не менее 98,0 % и погрешностью аттестованного значения не более $\pm 1,5$ % при доверительной вероятности $P = 0,95$

ГСО МЦПА с аттестованным значением массовой доли не менее 98,0 % и погрешностью аттестованного значения не более $\pm 1,5$ % при доверительной вероятности $P = 0,95$

ГСО атразина с аттестованным значением массовой доли не менее 97,0 % и погрешностью аттестованного значения не более $\pm 2,0$ % при доверительной вероятности $P = 0,95$

ГСО симазина с аттестованным значением массовой доли не менее 98,0 % и погрешностью аттестованного значения не более $\pm 1,5$ % при доверительной вероятности $P = 0,95$

ГСО пропазина с аттестованным значением массовой доли не менее 97,0 % и погрешностью аттестованного значения не более $\pm 2,0$ % при доверительной вероятности $P = 0,95$

ГСО прометрина с аттестованным значением массовой доли не менее 98,0 % и погрешностью аттестованного значения не более $\pm 1,5$ % при доверительной вероятности $P = 0,95$

Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г или 210 г и ценой деления 0,1 мг по ГОСТ 53228

Лабораторный pH-метр/иономер с пределами допускаемой погрешности измерений не более $\pm 0,15$ ед. pH

Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 100, 1000 см³ по ГОСТ 1770

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 см³ по ГОСТ 29227

Цилиндры мерные вместимостью 100, 500, 1000 см³ по ГОСТ 1770

Микрошприц вместимостью 1 см³ типа "SGE-Chromatec"

4.2 Вспомогательное оборудование

Шприц для жидкостной хроматографии вместимостью 0,1 см³ типа "Hamilton"

Делительные воронки конические вместимостью 500 см³

Колбы плоскодонные конические вместимостью 100 см³ по ГОСТ 25336

Чашки фарфоровые выпарительные вместимостью 250, 450 см³ по ГОСТ 9147

Бутыли из стекла вместимостью 1, 2 дм³ с завинчивающимися крышками из инертного материала

Флаконы (склянки) из темного стекла вместимостью 25, 100 см³ с герметично завинчивающимися крышками из инертного материала

Концентратор Кудерна-Даниша

Плитка электрическая с регулируемой мощностью нагрева

Баня водяная

Шкаф сушильный типа ШС-80-«КЗМА» по ТУ 9452-010-07609276-2005

Электрическая муфельная печь типа ЭМП 11.6 НЬЮ

Дистиллятор любого типа

Лабораторная установка очистки воды, предназначенная для получения воды для лабораторного анализа по ГОСТ 52501

Термоблок типа ТЭ-10

Холодильник бытовой, обеспечивающий температуру холодильной камеры от 0 °С до 10 °С

4.3 Реактивы и материалы

Ацетонитрил, ос.ч. по ТУ 2634-002-54260861-2013

Ацетон, ос.ч. по ТУ 2633-039-44493179-00

Дихлорметан (метилен хлористый) для жидкостной хроматографии, ос.ч. по ТУ 2631-016-44493179-98

Кислота соляная, концентрированная, ос.ч. "20-4", по ГОСТ 14261

Кислота серная, х.ч. по ГОСТ 4204

Кислота уксусная "ледяная", х.ч. по ГОСТ 61

Калий фосфорнокислый однозамещенный, ч.д.а. по ГОСТ 4198
 Натрий сернокислый, безводный, ч.д.а. по ГОСТ 4166
 Натрий хлористый, ч.д.а. по ГОСТ 4233
 Натрий углекислый, ч.д.а. по ГОСТ 83
 Натрий серноватисто-кислый, 5-водный, ч.д.а. по ГОСТ 27068
 Спирт этиловый технический по ГОСТ Р 55878
 Бумага индикаторная по ТУ 6-09-1181-71
 Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144

Реагентная вода – дистиллированная вода, дополнительно очищенная от «следовых» соединений органических примесей, в том числе пестицидов. Для получения реагентной воды можно использовать лабораторную установку очистки воды для получения воды для лабораторного анализа по ГОСТ 52501 или другие способы подготовки, обеспечивающие достижение ее необходимого качества.

П р и м е ч а н и е - Допускается использование других средств измерений утвержденного типа, вспомогательного оборудования, реактивов и материалов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже и с квалификацией не ниже указанных в 4, в том числе импортных.

В случае отсутствия ГСО допускается использование аттестованных смесей (АС) состава раствора пестицида с аттестованным значением массовой концентрации пестицида 100 мг/дм^3 и погрешностью аттестованного значения массовой концентрации не более $\pm 2,5 \text{ мг/дм}^3$ или АС с аттестованным значением массовой концентрации пестицида 10 мг/дм^3 и погрешностью аттестованного значения массовой концентрации не более $\pm 0,25 \text{ мг/дм}^3$.

АС используются в качестве исходных или промежуточных растворов пестицидов согласно 10.3.2–10.3.3.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

К работе допускаются лица, прошедшие специальный инструктаж согласно Правилам по охране труда и проверки знания требований охраны труда.

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования безопасности:

- при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007;
- при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019;
- взрыво- и пожароопасность по ГОСТ 12.1.010; 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.

Лабораторное помещение, где производятся анализы, должно быть оснащено приточно-вытяжной вентиляцией. Вредно действующие вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными в лаборатории правилами.

Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

6 НОРМЫ ЗАТРАТ ВРЕМЕНИ НА ИЗМЕРЕНИЕ

Для проведения анализа одной пробы с учетом параллельных определений требуется 8,6 чел.-ч:

- на подготовку посуды – 0,5 чел.-ч;
- на приготовление реактивов, материалов и растворов – 1,5 чел.-ч ;
- на проведение определения и обработку результатов – 6,6 чел.-ч .

7 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или среднее специальное образование, владеющие методами хроматографического анализа, техникой экстрагирования, знающие принцип работы и правила эксплуатации используемого оборудования, имеющие опыт работы в химической лаборатории.

8 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление 84–107 кПа;
- относительная влажность не более 80 % при температуре $25 ^\circ\text{C}$.

9 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

9.1 Пробы воды отбирают в соответствии с [5, 6] в стеклянные бутылки вместимостью 1-2 дм³ с завинчивающимися крышками из инертного материала.

9.2 При наличии в пробах питьевой воды остаточного активного хлора в посуду для отбора добавляют натрий серноватисто-кислый из расчета 100 мг на 1 дм³ пробы воды.

9.3 Отобранные пробы воды хранят при температуре от $0 ^\circ\text{C}$ до $10 ^\circ\text{C}$ не более 7 суток.

9.4 Концентраты экстрактов проб воды хранят при температуре от $0 ^\circ\text{C}$ до $10 ^\circ\text{C}$ без доступа света не более 40 суток.

10 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 Подготовка посуды

Стеклянную лабораторную посуду, используемую для отбора, транспортирования, хранения и анализа проб воды, моют этиловым спиртом или ацетоном, обильно ополаскивают водопроводной водой. Затем применяют один из нижеописанных способов мытья химической лабораторной посуды.

10.1.1 Мытье серной кислотой

Стеклянную посуду обрабатывают концентрированной серной кислотой, выдерживают 3-5 минут и тщательно, не менее пяти раз, ополаскивают водопроводной водой, полностью заполняя емкости. Затем посуду трижды ополаскивают дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре от $120 ^\circ\text{C}$ до $140 ^\circ\text{C}$ в течение одного часа.

10.1.2 Мытье натрием углекислым (содой)

Натрий углекислый применяют в виде насыщенного раствора, подогретого до $70 ^\circ\text{C}$. Стеклянную посуду заполняют на 1/4 объема раствором соды, закрывают пробкой, тщательно встряхивают и сливают. Операцию повторяют трижды. Затем посуду ополаскивают водопроводной водой, полностью заполняя емкости, после этого трижды ополаскивают дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре от $120 ^\circ\text{C}$ до $140 ^\circ\text{C}$ в течение одного часа.

Примечание - Концентраторные пробирки, используемые для сбора концентрата экстрактов, после мытья прокаливают в муфельной печи при температуре $400 ^\circ\text{C}$ в течение 2 часов, после охлаждения хранят в стеклянной емкости с крышкой.

Мерную посуду после мытья сушат на воздухе или в сушильном шкафу при температуре не выше $60 ^\circ\text{C}$.

Чистую лабораторную посуду хранят в закрытом шкафу.

10.2 Приготовление растворов и реактивов

10.2.1 Натрий серноокислый безводный

Перед использованием натрий серноокислый прокаливают в муфельной печи при $400 ^\circ\text{C}$ в течение 4 часов в фарфоровой чашке. Прокаленный натрий серноокислый хранят в закрытой стеклянной емкости при комнатной температуре не более двух недель.

10.2.2 Натрий хлористый

Перед использованием натрий хлористый прокаливают в муфельной печи при температуре $400 ^\circ\text{C}$ в течение 4 часов в фарфоровой чашке. Прокаленный натрий хлористый хранят в закрытой стеклянной емкости при комнатной температуре не более одного месяца.

10.2.3 Приготовление 10 %-ного раствора соляной кислоты

В мерную колбу вместимостью 100 см³, заполненную на 1/3 реagenтной водой, вносят 30 см³ концентрированной соляной кислоты, доводят объем раствора в колбе до метки реagenтной водой и тщательно перемешивают. Приготовленный раствор хранят в емкости из темного стекла при комнатной температуре не более трех месяцев.

10.2.4 Приготовление раствора калия фосфорнокислого однозамещенного с концентрацией 0,001 моль/дм³

В мерной колбе вместимостью 1000 см³ в небольшом объеме реagenтной воды растворяют навеску 0,136 г калия фосфорнокислого однозамещенного, доводят объем раствора до метки реagenтной водой и тщательно встряхивают для полного перемешивания.

Приготовленный раствор хранят в стеклянной посуде при температуре от 0 °С до 10 °С без доступа света не более 3 суток.

10.2.5 Приготовление смеси В

В емкость для элюента вносят 350 см³ ацетонитрила, 650 см³ раствора дигидрофосфата калия по 10.2.4 и 0,3 см³ "ледяной" уксусной кислоты, тщательно перемешивают. Если хроматографическая система не снабжена дегазатором, раствор дегазируют продувкой гелием.

Приготовленный раствор используют не более 14 суток.

10.2.6 Проверка пригодности реактивов

При необходимости (в случае использования новой партии реактивов, выявления неудовлетворительных результатов контроля стабильности процесса анализа и т.д.) проводят проверку пригодности хлористого метилена, натрия сернокислого и натрия хлористого путем проведения холостого опыта.

10.2.6.1 Проверка пригодности хлористого метилена

Хлористый метилен объемом 50 см³ помещают в концентратор Кудерна-Даниша (Приложение Б), который устанавливают на водяную баню, проводят отгонку хлористого метилена. Когда объем растворителя в концентраторной пробирке достигает 0,5 см³, водяную баню убирают и охлаждают содержимое в течение 10 минут. Затем снимают колонку Шнайдера (дефлегматор) и омывают испарительную колбу тонкой струйкой 2 см³ хлористого метилена. Стекающий со стенок колбы хлористый метилен собирают в концентраторную пробирку. Концентрат упаривают до объема около 0,5 см³, нагревая не выше 40 °С, затем добавляют 1,0 см³ ацетонитрила и окончательно упаривают до объема 0,5 см³ при температуре около 65 °С, затем анализируют в условиях хроматографирования по 10.5. Хлористый метилен считают пригодным, если в концентрате хлористого метилена содержание мешающих примесей не превышает 10 % аттестованного значения массовой концентрации компонента в 1-ом градуировочном растворе.

10.2.6.2 Проверка пригодности натрия сернокислого безводного и натрия хлористого

Навеску 50 г натрия хлористого или навеску 5 г натрия сернокислого безводного, подготовленных по 10.2.1 и 10.2.2, помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, добавляют 50 см³ проверенного на пригодность хлористого метилена, несколько раз тщательно встряхивают, отстаивают и переносят через воронку со стекловатой в концентратор Кудерна-Даниша. Далее проводят отгонку хлористого метилена и анализ, как описано в 10.2.6.1. Натрий сернокислый безводный и натрий хлористый считаются пригодными, если в концентрате хлористого метилена содержание мешающих примесей не превышает 10 % аттестованного значения массовой концентрации компонента в 1-ом градуировочном растворе.

10.3 Приготовление растворов пестицидов

10.3.1 Приготовление исходных растворов пестицидов с массовой концентрацией 100 мг/дм³

Исходный раствор каждого из пестицидов с массовой концентрацией 100 мг/дм³ готовят из ГСО состава пестицида весовым методом.

В мерной колбе вместимостью 100 см³ в небольшом количестве ацетонитрила растворяют навеску 0,01 г ГСО (если требуется, подогревают на водяной бане). Спустя 1 час объем раствора доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают.

Исходные растворы пестицидов хранят в герметично закрытых флаконах из темного стекла при температуре от 0 °С до 10 °С не более шести месяцев.

10.3.2 Приготовление промежуточных растворов пестицидов с массовой концентрацией 10 мг/дм³

Промежуточные растворы пестицидов готовят разбавлением ацетонитрилом исходных растворов пестицидов или АС состава растворов пестицидов с массовой концентрацией 100 мг/дм³.

В мерную колбу вместимостью 25 см³ вносят 2,5 см³ исходного раствора пестицида или АС, доводят объем раствора до метки ацетонитрилом, тщательно встряхивают для полного перемешивания.

Приготовленные промежуточные растворы пестицидов хранят в герметично закрытых флаконах из темного стекла при температуре от 0 °С до 10 °С не более шести месяцев.

10.3.3 Приготовление смешанных градуировочных растворов пестицидов

Растворы пестицидов, предназначенные для хроматографирования в качестве градуировочных растворов, являются смешанными. Диапазон концентраций градуировочных растворов выбран с учетом 1000-кратного концентрирования содержания пестицидов в ходе анализа пробы воды.

Градуировочные растворы пестицидов готовят в мерных колбах вместимостью 25 см³ из промежуточных и исходных растворов пестицидов или соответствующих АС. Для градуировки используют пять растворов пестицидов с концентрациями 2,4-Д, МЦПА, атразина, симазина, пропазина и прометрина, приведенными в таблице 2.

В мерные колбы вносят требуемые объемы соответствующих растворов пестицидов, добавляют необходимое количество ацетонитрила и объем растворов доводят до метки реакгентной водой с расчетом, чтобы состав растворителя был близким к составу подвижной фазы.

Приготовленные смешанные градуировочные растворы пестицидов хранят в герметично закрытых флаконах из темного стекла при температуре от 0 °С до 10 °С не более одного месяца.

Таблица 2 - Приготовление смешанных градуировочных растворов пестицидов

№ раствора	Добавляемый объем ацетонитрила, см ³	2,4-Д, МЦПА			Симазин, Атразин			Пропазин, Прометрин		
		Концентрация в градуировочном растворе, мг/дм ³	Наименование добавляемого раствора	Требуемый объем добавляемого раствора, см ³	Концентрация в градуировочном растворе, мг/дм ³	Наименование добавляемого раствора	Требуемый объем добавляемого раствора, см ³	Концентрация в градуировочном растворе, мг/дм ³	Наименование добавляемого раствора	Требуемый объем добавляемого раствора, см ³
1	6,3	0,2	Промежуточный	0,5	0,1	Промежуточный	0,25	0,2	Промежуточный	0,5
2	3,3	0,5	Промежуточный	1,25	0,3	Промежуточный	0,75	0,3	Промежуточный	0,75
3	0	1,0	Промежуточный	2,5	0,5	Промежуточный	1,25	0,5	Промежуточный	1,25
4	0,25	1,5	Промежуточный	3,75	1,0	Исходный	0,25	1,0	Исходный	0,25
5	5,8	2,0	Исходный	0,5	2,0	Исходный	0,5	2,0	Исходный	0,5

10.4 Подготовка хроматографа

Подготовку хроматографа к работе осуществляют в соответствии с инструкциями по эксплуатации его составных устройств.

Ежедневно перед началом измерений при выбранных условиях анализа по 10.5 проводят холостую разгонку. При наблюдении стабильной нулевой линии и отсутствия видимых пиков приступают к измерениям.

Примечание - Новую хроматографическую колонку перед использованием кондиционируют прокачиванием ацетонитрила со скоростью 1 см³/мин. в течение трех часов, затем подсоединяют к детектору и проводят 1-2 холостые разгонки.

10.5 Условия проведения анализа

При хроматографировании образцов проб в режиме градиентного элюирования для формирования подвижной фазы используют две смеси (А и В), состоящие из (объемные части):

(А) – Ацетонитрил – 1000	(В) – 0,001М водный раствор КН ₂ РО ₄ – 650
Уксусная кислота – 0,3	Ацетонитрил – 350
	Уксусная кислота – 0,3

Таблица 3 – Программа изменения состава подвижной фазы во время проведения хроматографического разделения

Время, мин.	А, %	В, %
3	0	100
16	53	47
17	100	0
29	100	0
30	0	100

Таблица 4 – Рекомендуемые условия проведения хроматографического анализа

Скорость потока, см ³ /мин.	1,2	
Длина волны поглощения, нм	230	
Температура колонки, °С	37	
Объем дозирующей петли, см ³	0,05	
Ориентировочное время выхода, мин.	Симазин	7–8
	2,4 – Д	8–9
	МЦПА	9–10
	Атразин	10–11
	Пропазин	12–13
	Прометрин	14–15

Примечание - Допускается вносить изменения в условия анализа, в том числе использовать другие хроматографические колонки, при условии обеспечения результатов анализа с указанными метрологическими характеристиками.

10.6 Градуировка

Градуировка хроматографической системы проводится по смешанным градуировочным растворам, приготовленным в соответствии с 10.3.3, в линейном диапазоне детектора с построением градуировочной характеристики (ГХ) для каждого пестицида.

Смешанные градуировочные растворы анализируют в порядке возрастания массовой концентрации при условиях по 10.5. Для каждого из определяемых пестицидов строят ГХ, проходящую через начало координат, в виде линейной зависимости, описываемой уравнением

$$S = b \times C, \quad (1)$$

где C – массовая концентрация компонента в смешанном градуировочном растворе, мг/дм³;

S – площадь хроматографического пика компонента, выраженная в условных единицах;

b – градуировочный коэффициент.

Градуировка признается удовлетворительной, если коэффициент корреляции каждой ГХ не менее 0,99.

Построение ГХ проводят не реже одного раза в шесть месяцев, а также при смене реактивов, колонки или после ремонта прибора.

Пример хроматограммы смешанного градуировочного раствора пестицидов приведен в Приложении В.

10.7 Контроль стабильности ГХ

Контроль стабильности ГХ проводят ежедневно перед анализом проб. В качестве средства контроля используют один из смешанных градуировочных растворов, приготовленных по 10.3.3. Смешанные градуировочные растворы хроматографируют при условиях по 10.5.

ГХ считают стабильной, если для определяемого компонента в смешанном градуировочном растворе выполняется условие

$$| \bar{X} - C | \leq 0,10C, \quad (2)$$

где \bar{X} – результат измерения массовой концентрации компонента в смешанном градуировочном растворе, мг/дм³;

C – аттестованное значение массовой концентрации компонента в смешанном градуировочном растворе, мг/дм³.

В случае невыполнения условия (2) проводят повторное измерение этого смешанного градуировочного раствора с целью исключения промаха. При повторном невыполнении условия (2) выясняют и устраняют причины неудовлетворительных результатов, при необходимости строят новый градуировочный график.

11 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1 Экстракция

Измерение массовой концентрации пестицидов в каждой пробе воды проводят с использованием двух аликвот пробы воды.

Мерным цилиндром отмеряют аликвоту пробы воды объемом 0,5 дм³, переносят в делительную воронку, подкисляют 10 %-ным раствором соляной кислоты до рН = (2,0±0,1) ед. рН, добавляют навеску 50 г натрия хлористого и перемешивают до полного растворения соли. Затем в делительную воронку вносят 30 см³ хлористого метилена, проводят экстракцию при интенсивном встряхивании в течение 3-5 минут, периодически открывая сливной кран воронки для сброса избыточного давления паров растворителя. После разделения фаз (через 15-20 минут) нижний слой хлористого метилена из воронки сливают в коническую колбу вместимостью 100 см³. В случае образования стойкой эмульсии для ускорения разделения органического и водного слоев можно применять механическое воздействие (перемешивание эмульсионного слоя стеклянной палочкой и т.п.). В колбу с экстрактом вносят 2-3 г натрия сернокислого безводного, встряхивают и оставляют на 3-5 минут.

П р и м е ч а н и е – Для проведения экстракции допускается использование любого специализированного автоматического устройства, обеспечивающего выполнение анализа с метрологическими характеристиками настоящей методики измерений.

11.2 Концентрирование экстракта

Экстракт дополнительно осушают, пропуская через стеклянную воронку со слоем натрия сернокислого безводного (2-3 г), и собирают в концентраторе Кудерна-Даниша. Для полного переноса экстракта проводят ополаскивание делительной воронки и колбы 20 см³ хлористого метилена, после чего растворитель пропускают через ту же воронку с натрием сернокислым безводным и объединяют с осушенным экстрактом. Концентратор Кудерна-Даниша направляют на водяную баню и отгоняют хлористый метилен. Когда объем экстракта в концентраторной пробирке достигает 0,5 см³, водяную баню убирают и охлаждают содержимое в течение 10 минут. Затем снимают колонку Шнайдера (дефлегматор) и омывают испарительную колбу тонкой струйкой 2 см³ хлористого метилена. Стекающий со стенок колбы хлористый

метилен собирают в концентраторную пробирку. Концентрированный экстракт упаривают до суха, нагревая не выше 40 °С.

Перед хроматографическим анализом в концентраторную пробирку с сухим остатком вносят 0,5 см³ смеси В по 10.2.5, закрывают притертой пробкой и тщательно встряхивают для полного растворения.

Примечание – Для упаривания экстракта до сухого остатка рекомендуется использование специальных термоблоков.

Объем аликвоты пробы воды и объем смеси В, использованный для растворения сухого остатка, могут быть иными, но должны быть измерены и учтены при обработке результатов анализа.

11.3 Хроматографический анализ

Хроматографический анализ концентратов экстрактов проб воды проводится при условиях согласно 10.5 после контроля стабильности ГХ по 10.7.

Идентификацию определяемых пестицидов в пробе воды осуществляют с помощью программного обеспечения прибора путем сравнения абсолютных времен удерживания компонентов на хроматограммах концентрата экстракта пробы воды и смешанного градуировочного раствора пестицидов, при этом расхождение значений времен удерживания не должно превышать 5 %.

11.3.1 Хроматографический анализ холостой пробы

Холостая проба представляет собой аликвоту реagentной воды, подготовленную к хроматографическому анализу аналогично исследуемой пробе воды по 11.1, 11.2. Холостую пробу анализируют для выявления мешающих примесей в лабораторном оборудовании, реактивах или стеклянной лабораторной посуде. Анализ холостой пробы проводят по мере необходимости (при проведении контроля качества результатов измерений, выявлении неудовлетворительных результатов оценки приемлемости параллельных определений и т.д.).

Содержание мешающих примесей при анализе холостой пробы не должно превышать 20 % от нижней границы диапазона измерений анализируемых пестицидов.

11.3.2 Хроматографический анализ концентратов экстрактов проб воды

Если содержание пестицида в концентрате экстракта аликвоты пробы воды превышает максимальное значение ГХ, концентрат экстракта разбавляют и измерения повторяют. Кратность разбавления учитывают при обработке результатов измерений.

12 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Массовую концентрацию определяемых показателей (X , мг/дм³) рассчитывают с помощью программного обеспечения по ГХ согласно формуле

$$X = \frac{S_{np} \times V_1}{b \times K_{извл.} \times V_2} \times v, \quad (3)$$

где b – градуировочный коэффициент ГХ для определяемого пестицида;

V_1 и V_2 – объем концентрата экстракта и исходной пробы (по 11), соответственно, см³;

S_{np} – площадь пика определяемого пестицида на хроматограмме концентрата экстракта анализируемой пробы воды, выраженная в условных единицах;

$K_{извл.}$ – коэффициент извлечения определяемого пестицида (Приложение Г);

v – кратность разбавления концентрата экстракта пробы.

12.2 За результат измерения массовой концентрации пестицидов в пробе воды принимают среднее арифметическое значение результатов параллельных определений X_1 и X_2 в двух аликвотах пробы воды, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости r (таблица 5)

$$|X_1 - X_2| \leq r. \quad (4)$$

12.3 При невыполнении условия (4) используют методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата измерений согласно [7, 8].

Таблица 5 – Диапазон измерений, значение предела повторяемости и внутрилабораторной прецизионности при $P = 0,95$

в мг/дм³

Показатель	Диапазон измерений массовой концентрации	Предел повторяемости (допускаемое расхождение между двумя результатами параллельных определений), r	Предел внутрилабораторной прецизионности (допускаемое расхождение для двух результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности), R_L
2,4-Д	от 0,0002 до 0,01 вкл.	0,30X	0,36X
МЦПА	от 0,0002 до 0,01 вкл.	0,44X	0,44X
Симазин	от 0,0001 до 0,002 вкл.	0,33X	0,47X
Атразин	от 0,0001 до 0,002 вкл.	0,33X	0,47X
Пропазин	от 0,0003 до 0,002 вкл.	0,28 X	0,28 X
Прометрин	от 0,0003 до 0,002 вкл.	0,33X	0,33X

13 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат количественного химического анализа представляют в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta_n, P = 0,95, \quad (5)$$

где \bar{X} – результат анализа, полученный в точном соответствии с прописью методики измерений, мг/дм³;

Δ_n – значение характеристики погрешности методики измерений (показатель точности), мг/дм³ (таблица 1).

Численные значения результата количественного химического анализа должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и численное значение характеристики погрешности. Характеристику погрешности измерения следует выражать числом, содержащим не более двух значащих цифр.

14 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

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

оперативный контроль процедуры выполнения измерений – на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры;

контроль стабильности результатов измерений – на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности.

Контроль проводится с учетом требований [7, 9].

14.1 Контроль процедуры выполнения измерений проводится с использованием образцов для контроля

14.1.1 Образцами для контроля являются пробы воды, приготовленные на дистиллированной воде или воде, не содержащей определяемые показатели, с добавкой ГСО или АС с аттестованными значениями массовых концентраций пестицидов.

14.1.2 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

14.1.3 Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = |\bar{X} - C|, \quad (6)$$

где \bar{X} – результат измерения массовой концентрации определяемого показателя в образце для контроля – среднее арифметическое результатов параллельных определений, рассчитанное по 12, мг/дм³;

C – аттестованное значение массовой концентрации определяемого показателя в образце для контроля, мг/дм³.

14.1.4 Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_n, \quad (7)$$

где Δ_n – значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное в лаборатории при реализации методики измерений, соответствующее аттестованному значению определяемого пестицида в образце для контроля, мг/дм³.

14.1.5 Процедуру признают удовлетворительной при выполнении условия

$$K_k \leq K. \quad (8)$$

При невыполнении условия (8) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (8) процесс анализа приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14.2 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений устанавливают во внутренних документах лаборатории.



Начальник ХБЛ (центральной) ЦАККВ

М.Ю. Вожаева

Начальник отдела
(хроматографического анализа) ЦХБЛ ЦАККВ

А.И. Васильева

Начальник отдела
(контроля качества КХА) ЦХБЛ ЦАККВ

Т.В. Тимеева

СОГЛАСОВАНО

Главный специалист
(по контролю качества воды)

И.А. Мельницкий

БИБЛИОГРАФИЯ

- 1 US EPA. Method 555 Determination of chlorinated acids in water by high performance liquid chromatography with a photodiode array ultraviolet detector. U.S.Environmental protection agency. Cincinnati. ОНЮ 45268, 1992 г.
- 2 Р. Сониясси, П. Сандра, К. Шлетт. Анализ воды: органические микропримеси. Практическое руководство. Санкт-Петербург, "Теза", 1995 г.
- 3 Ю.С.Другов / Экологическая аналитическая химия. Москва, 2000, с. 134-136
- 4 ГОСТ 18190-72 Вода питьевая. Методы определения остаточного активного хлора
- 5 ГОСТ Р 59024-2020 Вода. Общие требования к отбору проб
- 6 ГОСТ Р 56237-2014 Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах
- 7 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике
- 8 МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа
- 9 РМГ 76-2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа



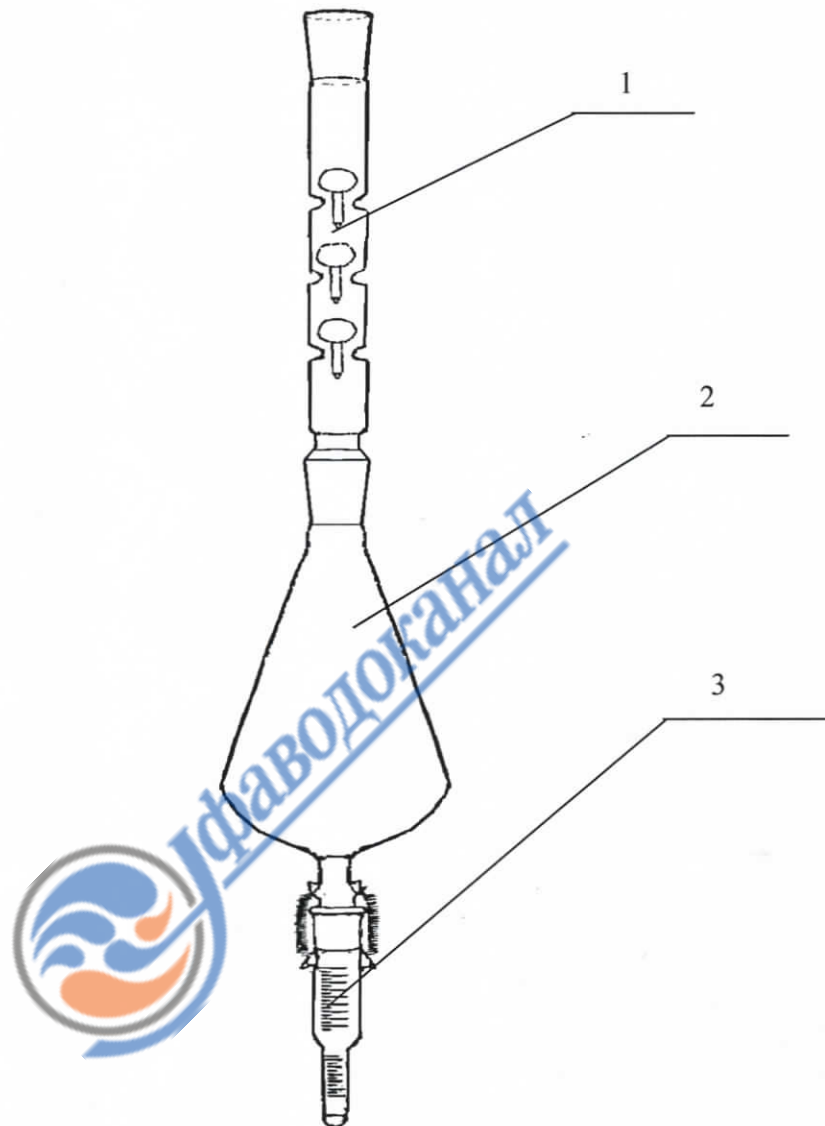
Приложение А

Блок-схема подготовки аликвоты пробы воды для выполнения измерений
массовой концентрации пестицидов



Приложение Б

Концентратор Кудерна-Даниша

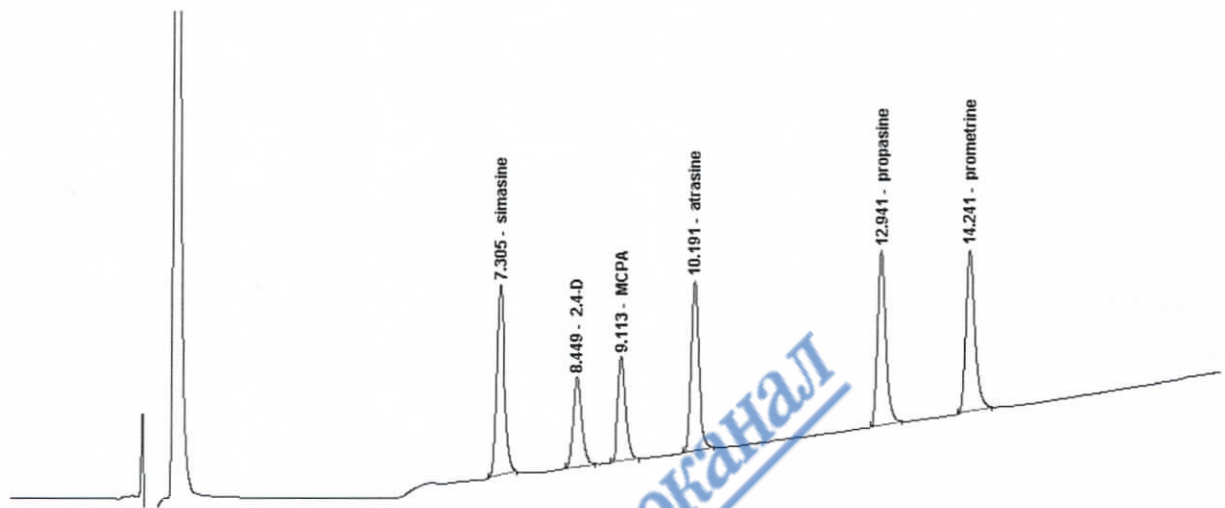


1 – колонка Шнайдера, 2 –испарительная колба, 3 – концентраторная пробирка

Пр и м е ч а н и е – Вместо колонки Шнайдера допускается использование дефлегматора

Приложение В

Хроматограмма смешанного градуировочного раствора пестицидов



Приложение Г

Определение коэффициентов извлечения пестицидов из проб воды

Г.1 Коэффициенты извлечения пестицидов $K_{извл}$ устанавливаются при реализации методики измерений в лаборатории. Для каждого из определяемых пестицидов устанавливается индивидуальный $K_{извл}$. Для определения коэффициента извлечения $K_{извл}$ используют реальные пробы питьевых и природных вод.

Примечание – Коэффициент извлечения зависит от физико-химических свойств определяемого соединения, процедуры проведения анализа и типа анализируемой воды.

Г.2 Массовые концентрации пестицидов в пробах воды с добавкой должны быть в диапазоне, указанном в таблице 1. Проводят сбор статистических данных по извлечению пестицидов из 5–10 проб каждого типа анализируемой воды с добавкой.

Г.3 Коэффициент извлечения $K_{извл}$ вычисляют по формуле

$$K_{извл} = \frac{(X - X_{пр})}{C_{доб}}$$

где X – найденная массовая концентрация пестицида в реальной пробе воды с добавкой, мг/дм³;

$X_{пр}$ – найденная массовая концентрация пестицида в реальной пробе воды, мг/дм³;

$C_{доб}$ – массовая концентрация добавки пестицида, мг/дм³.

Г.4 В расчетах массовых концентраций пестицида в пробах воды используют значение $K_{извл}$, определяемое как среднее арифметическое значений коэффициентов извлечения пестицида, установленных для различных типов вод.

Г.5 При внесении изменений в процедуру подготовки пробы анализируемой воды $K_{извл}$ определяют заново.





Государственное унитарное предприятие Республики Башкортостан
"УФАВОДОКАНАЛ"

Аттестат аккредитации в области обеспечения единства измерений № 01.00033-2013
на выполнение работ по аттестации методик (методов) измерений и
метрологической экспертизе документов

450098, Россия,
Республика Башкортостан,
г.Уфа, ул.Российская, 157/2

тел.: (347) 284-68-30, 284-13-21
факс: (347) 284-15-50
e-mail: uwc@uwc.ufanet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО об аттестации методики (метода) измерений № УВК 1.31/01.00033-2013/2023

Методика измерений массовой концентрации пестицидов на основе производных феноксисукусной кислоты и симм-триазина в питьевой воде, воде подземных и при необходимости объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемых способов измерений и поверхностных источников водоснабжения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава питьевых вод, вод подземных и поверхностных источников водоснабжения.

разработанная ГУП РБ "Уфаводоканал" (Республика Башкортостан, 450098, наименование и юридический адрес организации (предприятия), разработавшей методику г. Уфа, ул. Российская, 157/2)

и содержащаяся в стандарте организации МП УВК 1.31 – 2013 «Методика измерений массовой концентрации пестицидов на основе производных феноксисукусной кислоты и симм-триазина в питьевой воде, воде подземных и поверхностных источников водоснабжения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии»

2023г., на 18 стр.

год утверждения, число страниц

Методика (метод) аттестована(ан) в соответствии с № 102 – ФЗ, Приказом Минпромторга РФ от 15.12.2015г. №4091 и ГОСТ Р 8.563-2009

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений

и экспериментальных исследований
теоретические (или) экспериментальные исследования

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует требованиям, предъявляемым

ГОСТ Р 8.563-2009

нормативно-правовой документ (при наличии), ГОСТ Р 8.563 и другие документы

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах

Главный инженер

П.В.Серебряков

Дата выдачи:

17.11.2023 г.



**Приложение к свидетельству № УВК 1.31/01.00033-2013/2023
об аттестации методики измерений массовой концентрации пестицидов на основе
производных феноксиуксусной кислоты и симм-триазина в питьевой воде, воде
подземных и поверхностных источников водоснабжения
методом высокоэффективной жидкостной хроматографии
(МП УВК 1.31-2013)**

на 2 листах

1 Диапазон измерений, значения показателей* повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности¹⁾ результатов анализа

Определяемый показатель	Диапазон измерений массовой концентрации	Показатель повторяемости результатов анализа (среднее квадратическое отклонение повторяемости результатов анализа) σ_r	Показатель внутрилабораторной прецизионности результатов анализа (среднее квадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности результатов анализа) $\sigma_{Rл}$	Показатель точности результатов анализа
				(границы в которых находится погрешность любого из совокупности результатов анализа, полученных в лаборатории при реализации методики измерений с принятой вероятностью $P=0,95$), $\pm\Delta_L$
2,4-Д	от 0,0002 до 0,01 вкл.	0,11X	0,13X	0,31X
МЦПА	от 0,0002 до 0,01 вкл.	0,16X	0,16X	0,32X
Симазин	от 0,0001 до 0,002 вкл.	0,12X	0,17X	0,37X
Атразин	от 0,0001 до 0,002 вкл.	0,12X	0,17X	0,35X
Пропазин	от 0,0003 до 0,002 вкл.	0,10X	0,10X	0,29X
Прометрин	от 0,0003 до 0,002 вкл.	0,12X	0,12X	0,30X

¹⁾ Установленные численные значения границ допускаемой абсолютной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности $U_{лаб}$ при коэффициенте охвата $k=2$.

2 Диапазон измерений, значения пределов* повторяемости и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа при $P=0,95$

в мг/дм³

Определяемый показатель	Диапазон измерений массовой концентрации	Предел повторяемости (допускаемое расхождение между двумя результатами параллельных определений) r	Предел внутрилабораторной прецизионности (допускаемое расхождение для двух результатов измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности) R_L
2,4-Д	от 0,0002 до 0,01 вкл.	0,30X	0,36X
МЦПА	от 0,0002 до 0,01 вкл.	0,44X	0,44X
Симазин	от 0,0001 до 0,002 вкл.	0,33X	0,47X
Атразин	от 0,0001 до 0,002 вкл.	0,33X	0,47X
Пропазин	от 0,0003 до 0,002 вкл.	0,28X	0,28X
Прометрин	от 0,0003 до 0,002 вкл.	0,33X	0,33X

* Значения показателей качества методики измерений и нормативов контроля приведены в виде зависимости от значения массовой концентрации анализируемых показателей (X, мг/дм³) в пробе воды.

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры выполнения измерений – на основе оценки погрешности при реализации, отдельно взятой контрольной процедуры;
- контроль стабильности результатов измерений – на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности.

Алгоритм контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в документе на методику измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений устанавливают во внутренних документах лаборатории.

Главный специалист
(по контролю качества воды)

 И.А. Мельницкий