Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств темботриона в воде, почве, зерне, масле и зеленой массе кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3509—17

Издание официальное

Москва • 2018

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств темботриона в воде, почве, зерне, масле и зеленой массе кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3509—17

ББК 51.21+51.23
О-60

О-60 **Определение** остаточных количеств темботриона в воде, почве, зерне, масле и зеленой массе кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2018.—16 с.

ISBN 978–5–7508–1662–0

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Н. Е. Федорова, В. В. Баюшева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 24 ноября 2017 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 29 декабря 2017 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21+51.23

Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 18.12.18

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 100 экз. Заказ 68

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
Федеральным центром гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2018

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
29 декабря 2017 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств темботриона в воде, почве, зерне, масле и зеленой массе кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3509—17

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации темботриона в воде в диапазоне 0,0005—0,005 мг/дм^3, почве – в диапазоне 0,025—0,25 мг/кг, зерне, масле и зеленой массе кукурузы – в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг.

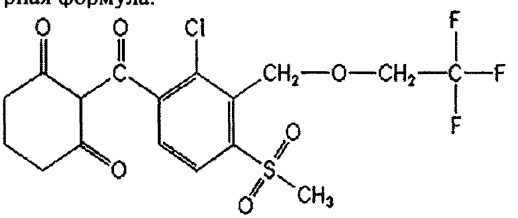
Методические указания носят рекомендательный характер.

Темботрион

Химический класс – трикетонов.

2-[2-хлоро-4-мезил-3-[(2,2,2-трифтороэтокси)метил]бензоил]-циклогексан-1,3-дион (IUPAC).

Структурная формула:



$C_{17}H_{16}ClF_3O_6S$

Молекулярная масса: 440,82.

Бежевый порошок. Давление паров: $1{,}1 \times 10^{-5}$ МПа (при 25 °С). Растворимость в органических растворителях (при 20 °С, г/дм^3): ацетон

– 600; хлористый метилен – 600; этилацетат – 180,2; гексан – 47,6 мг/дм^3. Растворимость в воде при 20 °С (г/дм^3): 0,22 (pH 4); 28,3 (pH 7); 29,7 (pH 9). Коэффициент распределения в системе н-октанол–вода при 20 °С (pH 7), K_{OW} logP = –1,1.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс > 5,03 мг/дм^3.

Область применения. Темботрион – гербицид из класса трикетонов, рекомендуется для уничтожения однолетних и многолетних злаковых и широколистных сорняков в посевах кукурузы.

1. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и её составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Значения характеристики погрешности, нормативов оперативного контроля точности, повторяемости, воспроизводимости

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3, мг/кг	Показатель точности (границы относительной погрешности, $P = 0,95$), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, %, ($P = 0,95$)
Вода	0,0005—0,005	50	9,8	13,7	27	38
Почва	0,025—0,25	50	4,4	8,8	12	25
Зерно кукурузы	0,01—0,1	50	10,4	14,6	29	41
Масло кукурузы	0,01—0,1	50	14,6	20,5	41	57
Зеленая масса кукурузы	0,01—0,1	50	12,6	17,7	35	49

Полнота извлечения темботриона, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полнота извлечения темботриона, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/дм^3, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3, мг/кг	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Вода	0,0005	0,0005—0,005	100,1	13,3	6,9
Почва	0,025	0,025—0,25	100,3	9,0	4,7
Зерно кукурузы	0,01	0,01—0,1	90,9	13,9	7,3
Масло кукурузы	0,01	0,01—0,1	90,1	15,3	8,0
Зеленая масса кукурузы	0,01	0,01—0,1	90,7	11,4	6,0

2. Метод измерений

Методика основана на определении вещества с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с тройным квадрупольным масс-спектрометрическим детектором.

Уровни темботриона в образцах воды определяют после концентрирования пробы на патронах С18; в образцах почвы – после микроволновой экстракции из анализируемых проб смесью ацетонитрил–вода–муравьиная кислота (500 : 500 : 1, по объему) и центрифугирования. В зерне и зеленой массе кукурузы – после микроволновой экстракции из анализируемых проб смесью ацетонитрил–вода (7 : 3, по объему), центрифугирования и очистки на патронах С18. В масле кукурузы – после экстракции из анализируемых проб 1%-м раствором уксусной кислоты в ацетонитриле, последовательного центрифугирования и вымораживания, а также очистки на концентрирующих патронах С18.

Нижний предел измерения темботриона в анализируемом объеме пробы – 0,025 нг.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с тандемным масс-спектрометрическим детектором: тройной квадруполь, снабженный автоматическим пробоотборником и термостатом колонки	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст.	ТУ 2504-1797—75
Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,1 мг	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные, наибольший предел взвешивания 420 г, предел допустимой погрешности ± 0,01 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-го класса точности 2-50-2, 2-100-2 вместимостью 50, 100 и 1 000 $см^3$	
Колбы мерные из полипропилена объемом 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробирки градуированные 2-го класса точности объемом 10,0 и 25,0 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 100, 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные из полипропилена вместимостью 50 $см^3$	
Термометр лабораторный, пределы измерения 35—55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84

Примечание. Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Темботрион, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,3 %	
Азот осч, из баллона	ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73)

Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14.2167—84
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995
Муравьиная кислота, 99,7 %, чда	ГОСТ 5848—73
Уксусная кислота, 99,5 %, чда	ГОСТ 5848—73
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора), хч	ТУ 6-09-4173—85

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки растворителей.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Баня ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
Банки из полиэтилена с крышкой вместимостью 0,5 и 1,0 дм^3	
Воронки химические конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—03
Колба круглодонная вместимостью 50 и 250 см^3	
Колба коническая плоскодонная вместимостью 250 и 500 см^3	ГОСТ 23932—90
Мельница лабораторная	
Мембраны микропористые капроновые, диаметр пор 0,45 мкм	ТУ 9471-002-10471723—03
Морозильная камера	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Патроны концентрирующие на основе монофункциональных полярных групп С18 (масса сорбента 360 мг)	
Пробирки полипропиленовые центрифужные с крышками вместимостью 50,0 см^3	
Печь микроволновая	
Стаканы химические с носиком вместимостью 150 и 2 000 см^3	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтры мембранные для фильтрации проб с помощью шприца, размер пор 0,22 мкм	

Хроматографическая колонка стальная длиной 150 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, заполненная обращенно-фазовым сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 1,8 мкм	
Центрифуга лабораторная роторная, скорость вращения до 4 000 об./мин с центрифужными стаканами на 100 $см^3$	
Шприцы медицинские одноразовые вместимостью 5 $см^3$	ГОСТ 22090

Примечание. Допускается использование вспомогательных средств измерений, устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—15. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 $кгс/см^2$), необходимо соблюдать Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением» (утв. Приказом Ростехнадзора от 25.03.2014 № 116). Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы на жидкостном хроматографе, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментальное соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

– процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;

– выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление растворов, смесей для экстракции, подготовка концентрирующих патронов для очистки экстрактов, приготовление градуировочных растворов, растворов внесения, установление градуировочных характеристик.

7.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 дм^3 ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 часа, после чего перегоняют. Непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 дм^3 ацетонитрила 10 г карбоната калия).

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

Компонент А (смесь вода–ацетонитрил–муравьиная кислота в объемном соотношении 900 : 100 : 5): в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 900 см^3 деионизированной воды, вносят 5,0 см^3 муравьиной кислоты и 100 см^3 ацетонитрила, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр, дегазируют.

Компонент Б (0,5%-й раствор муравьиной кислоты в ацетонитриле): в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 500 см^3 ацетонитрила, вносят 5,0 см^3 муравьиной кислоты, доводят до метки ацетонитрилом, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр, дегазируют.

Каждый компонент подвижной фазы хранят в темном месте (в емкости из темного стекла) не более 14 дней.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки для ВЭЖХ

Промывают колонку подвижной фазой (смесь компонентов А и Б, приготовленных по п. 7.2, в соотношении 1 : 1) при скорости подачи растворителя 0,3 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление смеси растворителей для экстракции и элюирования вещества с патрона

7.4.1. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 500 см^3 ацетонитрила, вносят 1,0 см^3 муравьиной кислоты, добавляют 500 см^3 бидистиллированной воды, перемешивают.

7.4.2. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 500 см^3 ацетонитрила, вносят 10 см^3 уксусной кислоты, доводят до метки ацетонитрилом, перемешивают.

7.4.3. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 700 см^3 ацетонитрила, доводят до метки бидистиллированной водой, перемешивают.

7.4.4. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50 см^3 метанола, вносят 0,5 см^3 муравьиной кислоты, доводят до метки метанолом, перемешивают.

Растворы хранят в темном месте (в емкости из темного стекла) не более 14 дней.

7.5. Приготовление смеси растворителей для разбавления градуировочных растворов

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 100 см^3 ацетонитрила, вносят 1,0 см^3 уксусной кислоты, доводят до метки бидистиллированной водой, перемешивают.

7.6. Подготовка концентрирующих патронов

Концентрирующие патроны с использованием медицинского одноразового шприца промывают со скоростью прохождения растворителя 1—2 капли в секунду: последовательно 2 см^3 метанола и 5 см^3 бидистиллированной воды. Патроны готовят непосредственно перед использованием.

7.7. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.7.1. *Исходный раствор темботриона для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3).* В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают (0,0100 ± 0,0001) г темботриона, добавляют 50—70 см^3 ацетонитрила, перемешивают, доводят ацетонитрилом до метки, вновь перемешивают. Раствор хранят в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С в течение 6 месяцев.

Растворы № 1—6 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходных растворов для градуировки.

7.7.2. *Раствор № 1 темботриона для внесения (концентрация 5 мкг/см^3).* В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 5 см^3 исходного раствора темботриона (п. 7.7.1) с концентрацией 100 мкг/см^3, разбавляют ацетонитрилом до метки, перемешивают. Раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С в течение 6 месяцев.

7.7.3. *Раствор № 2 темботриона для градуировки (концентрация 1 мкг/см^3).* В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0 см^3 исходного раствора темботриона (п. 7.7.1) с концентрацией 100 мкг/см^3, доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают, получают рабочий раствор № 2 с концентрацией темботриона 1 мкг/см^3. Раствор № 2 хранят в холодильнике при температуре (4 ± 2 °С) в течение одного месяца.

7.7.4. *Рабочие растворы № 3—6 темботриона для градуировки (концентрации 5—50 нг/см^3).* В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 5, 2, 1 и 0,5 см^3 градуировочного раствора № 2 с концентрацией темботриона 1 мкг/см^3 (п. 7.7.3), доводят до метки смесью для разбавления градуировочных растворов (приготовленного по п. 7.5), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 3—6 с концентрацией темботриона 50, 20, 10 и 5 нг/см^3 соответственно. Растворы хранят в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С в течение одной недели.

7.8. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (I) от концентрации темботриона в растворе (нг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В инжектор хроматографа вводят 5 мм^3 градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб осуществляют в соответствии с ГОСТ 31861—12 «Вода. Общие требования к отбору проб»; ГОСТ 17.4.3.01—83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 28168—89 «Почвы. Отбор проб»; ГОСТ 135634—90 «Кукуруза. Требования при заготовках и поставках», ГОСТ Р 53903—10 «Кукуруза кормовая. Технические условия», ГОСТ 8808—2000 «Масло кукурузное. Технические условия»; «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (№ 2051-79 от 21.08.79).

Пробы воды отбирают и хранят в бутылях из полиэтилена (полипропилена) при температуре (4 ± 2) °С одну неделю. Пробы почвы подсушивают и хранят при комнатной температуре в темноте. Образцы зерна, зеленой массы и масла кукурузы хранят в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С не более 5 дней. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят при температуре не выше –18 °С.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

9.1.1. Вода

Образец воды объемом 50 $см^3$ отмеряют с помощью мерного цилиндра из полипропилена, пропускают через концентрирующий патрон, подготовленный по п. 7.6. После нанесения пробы патрон дополнительно промывают 2 $см^3$ деионизованной воды, освобождают от следов влаги (сушат пропусканием воздуха в течение 2 мин). Темботрион элюируют с патрона 5 $см^3$ смеси, приготовленной по п. 7.4.4.

9.1.2. Почва

Образец почвы массой 20 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 500 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода–муравьиная кислота (подготовленной по п. 7.4.1), подвергают микроволновой экстракции в течение 3 мин при 250 Вт.

Пробам дают отстояться, затем надосадочную жидкость в объеме приблизительно 20 $см^3$ переносят в центрифужный стакан, центрифугируют 5 мин при 4 000 об./мин. После центрифугирования отбирают в градуированную пробирку на 25 $см^3$ 10 $см^3$ надосадочной жидкости и доводят до 20 $см^3$ смесью для приготовления градуировочных растворов (п. 7.5). Пробу пропускают через мембранный фильтр, анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2.

9.1.3. Зерно и зеленая масса кукурузы

Образец измельченного зерна или зеленой массы кукурузы массой 5 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 500 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ смеси ацетонитрил–вода (подготовленной по п. 7.4.3), подвергают микроволновой экстракции в течение 1 мин при 250 Вт. Надосадочную жидкость сливают в стеклянный центрифужный стакан, центрифугируют 5 мин при 3 000 об./мин. Раствор после центрифугирования переносят в плоскодонную колбу на 250 $см^3$. Процедуру экстракции повторяют ещё 2 раза, используя по 50 $см^3$ смеси, подготовленной по п. 7.4.3. В результате получают 150 $см^3$ экстракта. Отбирают 75 $см^3$ экстракта и упаривают до водного остатка. Водный остаток с помощью медицинского шприца пропускают через концентрирующий патрон, подготовленный по п. 7.6. После этого патрон освобождают от следов влаги (пропусканием воздуха 2 мин). Темботрион элюируют с патрона 5 $см^3$ раствора, приготовленного по п. 7.4.4, затем анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2.

9.1.4. Масло кукурузы

Образец масла кукурузы, массой 5 г помещают в центрифужную пробирку с крышкой вместимостью 50 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ раствора уксусной кислоты в ацетонитриле (подготовленного по п. 7.4.2), встря-

хивают вручную 2 мин, затем центрифугируют 5 мин при 3 500 об./мин. И ставят пробу на 1 ч в морозильную камеру.

Отбирают аликвоту экстракта объемом 5 $см^3$ в круглодонную колбу, фильтруя через стекловату. Добавляют 5 $см^3$ бидистиллированной воды и ставят в морозильную камеру на 30 мин. После морозильной камеры пробу переносят в новую круглодонную колбу на 50 $см^3$, упаривают до водного остатка и пропускают через концентрирующий патрон, подготовленный по п. 7.6. После этого патрон освобождают от следов влаги (пропусканием воздуха в течение 2 мин). Темботрион элюируют с патрона 5 $см^3$ раствора, приготовленного по п. 7.4.4, затем анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2.

9.2. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Жидкостный хроматограф с тандемным масс-спектрометрическим детектором (тройной квадруполь с источником ионизации, оснащенным соосной подачей горячего азота для эффективной десольвации ионов).

Источник ионизации: электростатическое распыление.

Режим работы: регистрация дочерних отрицательных ионов после разрушения материнских ионов (регистрация «перехода»).

Материнский ион (масса/заряд): 439,0.

Дочерние ионы (масса/заряд): 403,1 (количественный расчет), 226,1.

Напряжение на фрагментаторе, В: 114.

Энергия разрушения (соударения), В: 9 (439,0→403,1), 37 (439,0→226,1).

Скорость сканирования: 200 мс.

Давление на распылителе: 35 *psi*.

Скорость осушающего газа 1 (азот): 10 $дм^3$/мин.

Температура газа 1: 250 °С.

Скорость газа 2 (азот): 11 $дм^3$/мин.

Температура газа 2: 340 °С.

Температура квадруполей (1 и 3): 100 °С.

Хроматографическая колонка стальная длиной 150 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, заполненная обращенно-фазовым сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 1,8 мкм.

Температура колонки: 40 °С.

Скорость потока элюента: 0,3 $см^3$/мин.

Объем вводимой пробы: 5 $мм^3$.

Подвижная фаза: *компонент А* – смесь вода–ацетонитрил–муравьиная кислота (900 : 100 : 5); *компонент Б* – 0,5%-й раствор муравьиной кислоты в ацетонитриле. Режим элюирования: изократический (А : Б в соотношении 30 : 70).

Линейный диапазон детектирования: 0,025—0,25 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 50 нг/см^3, разбавляют подвижной фазой (не более чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

Содержание темботриона в пробах воды, почвы, зерна, масла и зеленой массы кукурузы (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot V \cdot K}{1000 \cdot m}, \text{ где}$$

A – концентрация темботриона, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, нг/см^3;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

m – масса (объем) анализируемого образца, г (см^3);

K – коэффициент, учитывающий объем экстракта, взятого для анализа, $K = 1$ (вода), $K = 5$ (почва), $K = 2$ (зерно, масло и зеленая масса кукурузы).

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости:

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq r, \text{ где} \qquad (1)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/дм^3, мг/кг;

r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2{,}8 \cdot \sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

$(\bar{X} \pm \Delta)$, мг/кг, мг/дм^3 при вероятности $P = 0{,}95$, где

$\bar{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг, мг/дм^3;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«содержание темботриона в пробе воды – менее 0,0005 мг/дм^3; в пробе почвы – менее 0,025 мг/кг; в пробах зерна, масла и зеленой массы кукурузы – менее 0,01 мг/кг».

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляют в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее двух образцов концентраций для градуировки, содержание темботриона в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 5 до 50 нг/см^3.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq B \text{, где}$$

X – концентрация темботриона в пробе при контрольном измерении, нг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора темботриона, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, нг/см^3;

B – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % (равен 10 % при $P = 0{,}95$).

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов темботриона, предусмотренных МИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.8.

Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом «добавок».

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д \geq \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}'} \text{, где}$$

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\bar{X}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/кг, мг/дм^3, при этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta, \text{ где}$$

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг, мг/дм^3:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно, мг/кг, мг/дм^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{X}'} + \Delta^2_{л,\bar{X}}}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R)

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le R, \text{ где} \qquad (3)$$

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/дм^3, мг/кг;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

gost.e-ecolog.ru