Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств цифлуфенамида в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3374—16

Издание официальное

Москва • 2017

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 цифлуфенамида в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3374—16

ББК 51.23
О-62

О-62 **Определение** остаточных количеств цифлуфенамида в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017.—16 с.

ISBN 978—5—7508—1554—8

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Т. В. Юдина, М. В. Ларькина, С. К. Рогачева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 20 мая 2016 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 8 июля 2016 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

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

Подписано в печать 03.03.17

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 125 экз. Заказ 17

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
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2017
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
8 июля 2016 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств цифлуфенамида в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3374—16

Свидетельство об аттестации № РОСС RU.0001.310430/0251.01.03.16.

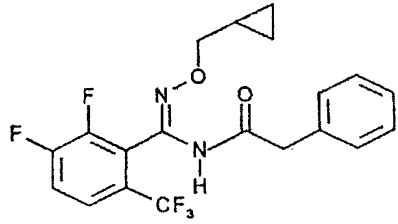
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации цифлуфенамида в воде и почве в диапазоне 0,0001—0,001 мг/дм^3, 0,01—0,1 мг/кг соответственно.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Цифлуфенамид

Химический класс: амиды

(Z)-N-[α-(циклопропилметоксиимино)-2,3-дифтор-6-(трифторметил)бензил]-2-фенилацетамид (IUPAC).



$C_{20}H_{17}F_5N_2O_2$

Молекулярная масса: 412,4.

Белый порошок со слабым сладковатым запахом. Температура плавления: 61,5—62,5 °С. Давление паров: $1,2 \cdot 10^{-8}$ Па (при 20 °С). Рас-

творимость в воде: 3,3 мг/дм^3 (при 25 °С). Коэффициент распределения н-октан/вода $K_{ow}logP = 4,7$ (при 20 °С). Стабилен в водных растворах при pH 3—5, 7, 10, при 20 °С, в том числе при низких концентрациях (менее 1 мг/дм^3).

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3): дихлорметан > 331, хлороформ > 372, ацетон > 198 (при 20 °С).

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс > 4,76 мг/дм^3.

Область применения. Цифлуфенамид – системный фунгицид с длительным профилактическим и выраженным лечебным действием против широкого спектра патогенов грибной этиологии.

1. Погрешность измерений

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

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг, мг/дм^3	Показатель точности (граница относительной погрешности), ± δ, %, $P = 0,95$	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, %
Вода	от 0,0001 до 0,001 вкл.	50	2,4	3,0	7	9
Почва	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	2,7	3,8	8	11

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

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений ($n = 20$)

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$; $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/кг, мг/дм^3	диапазон определяемых концентраций, мг/кг, мг/дм^3	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Вода	0,0001	0,0001—0,001	94,5	3,05	0,76
Почва	0,01	0,01—0,1	80,7	3,65	0,91

2. Метод измерений

Метод основан на определении цифлуфенамида с использованием капиллярной газожидкостной хроматографии с электронно-захватным и/или масс-селективным детекторами после извлечения вещества из анализируемых образцов ацетоном (почва) или хлористым метиленом (вода), очистки экстракта почвы перераспределением в системе несмешивающихся растворителей, дополнительной очистки экстрактов почвы и воды на патроне для твердофазной экстракции с привитой октадецильной фазой.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный электронно-захватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой

Газовый хроматограф с масс-селективным детектором (источник ионизации – электронный удар) и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой

Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и с пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст. ТУ 2504-1799—75

Весы аналитические с пределом взвешивания 110 г и пределом допустимой погрешности 0,001 г	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 420 г и пределом допустимой погрешности ± 0,01 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 100, 200, 250 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Микрошприц вместимостью 10 $мм^3$	
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Цифлуфенамид, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,0 %	
Азот газообразный (чистота 99,999 %) в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Гелий газообразный, вч, в баллонах	ТУ 0271-001-45905715—02
Калий марганцовокислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кальций хлористый (хлорид), хч	ГОСТ 450—77
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995—77
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794—80
Натрий сернокислый (сульфат натрия) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый (карбонат), хч	ГОСТ 83—79
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Секундомер механический	ТУ 25-1819.0021—90

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

3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства, материалы

Аллонж прямой с отводом для вакуума (для работы с концентрирующими патронами)	
Аппарат для встряхивания	
Баня ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	
Бумажные фильтры средней плотности	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронка делительная вместимостью 250 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—03
Гомогенизатор бытовой	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные вместимостью 100, 250, 500 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колбы круглодонные на шлифе (для упаривания) вместимостью 10, 150 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Патроны для твердофазной экстракции (картриджи) с привитой октадецильной фазой, масса сорбента 360 мг	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающий вакуум до 10 мбар	
Сита лабораторные с диаметром отверстий 1 мм	
Стаканы химические с носиком вместимостью 100, 150 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Термометр с диапазоном измерений от 0 до 55 °С и ценой деления 0,1 °С	ГОСТ 28498—90
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан и 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм)	

Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан, 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм)

Примечание. Допускается применение оборудования 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 газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. 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

К выполнению измерений допускают специалистов, прошедших обучение, освоивших методику, владеющих техникой, имеющих опыт работы на газовом хроматографе и подтвердивших соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности по п. 13.

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 газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов и раствора внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка концентрирующего патрона, проверка хроматографического поведения цифлуфенамида на нем.

7.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством марганцевокислого калия и поташом (на 1 дм^3 ацетона 10 г перманганата калия и 2 г карбоната калия) и подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.2.1. Исходный раствор цифлуфенамида для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г цифлуфенамида, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят им до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.2.2. Рабочий раствор № 1 цифлуфенамида для градуировки и внесения (концентрация 10,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10,0 см^3 исходного градуировочного раствора с концентрацией 100,0 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочий раствор № 1 с концентрацией цифлуфенамида 10,0 мкг/см^3.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено» и контроля качества результатов измерений методом «добавок».

7.2.3. Рабочие растворы № 2—6 цифлуфенамида для градуировки (концентрация 0,02—0,2 мкг/см^3). В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают 0,2; 0,5; 0,7; 1,0 и 2,0 см^3 рабочего раствора № 1 для градуировки и внесения с концентрацией 10,0 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—6 с концентрациями цифлуфенамида 0,02; 0,05, 0,07, 0,1 и 0,2 мкг/см^3.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 14 дней.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площади пика от концентрации циф-

луфенамида в растворе, устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков цифлуфенамида.

7.4. Приготовление смеси для экстракции ацетон : вода (объемное соотношение 8 : 2)

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 800 см^3 ацетона и 200 см^3 деионизованной воды, перемешивают.

7.5. Подготовка концентрирующего патрона

Патрон устанавливают на аллонж с прямым отводом для вакуума и промывают последовательно 10 см^3 метанола и 10 см^3 бидистиллированной воды. Скорость потока растворителей через патрон не должна превышать 2 см^3/мин, при этом нельзя допускать высыхания поверхности патрона. Патрон готовят непосредственно перед использованием.

Примечание. В отсутствие специального аллонжа, жидкость продавливают через патрон с помощью шприца, скорость продавливания не должна превышать 2—3 капли в секунду.

7.6. Проверка хроматографического поведения цифлуфенамида на концентрирующем патроне

В круглодонную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 0,2 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.2.2), растворитель упаривают досуха при температуре не выше 35 °С, к остатку добавляют 1 см^3 метанола, выдерживая 1 мин на ультразвуковой бане, добавляют 9 см^3 воды, выдерживают 30 с на ультразуковой бане и вносят на концентрирующий патрон, подготовленный по п. 7.5. Скорость прохождения раствора через патрон не должна превышать 2—3 капли в секунду. Элюат отбрасывают. Концентрирующий патрон высушивают под вакуумом в течение 2 минут.

Цифлуфенамид элюируют последовательно 10 см^3 метанола, собирая 3 порции элюата по 3—4 см^3 каждая непосредственно в круглодонные колбы вместимостью 10 см^3. Растворы упаривают досуха при температуре не выше 40 °С. Остаток в каждой колбе растворяют в 1 см^3 ацетона и анализируют на содержание цифлуфенамида по п. 9.3. Определяют фракции, содержащие цифлуфенамид, полноту смывания с патрона и необходимый объем элюента.

Примечание. Проверку хроматографического поведения цифлуфенамида следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии патронов и растворителей.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб проводится в соответствии с правилами, определенными: вода – ГОСТ 31861—12 «Вода. Общие требования к отбору проб»; почва – ГОСТ 17.4.3.01—83 «Охрана природы. Почва. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 28168—89 «Почвы. Отбор проб» и «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051—79 от 21.08.79).

Отобранные пробы воды, почвы хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более суток. Почву подсушивают в темноте до постоянного веса и хранят в защищенном от света месте при комнатной температуре не более 2 дней. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С.

Перед анализом образцы воды фильтруют через неплотный бумажный фильтр, образцы почвы просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

9.1.1. Вода

Образец отфильтрованной воды объемом 400 $см^3$ помещают в делительную воронку объемом 1 000 $см^3$. Экстракцию в системе несмешивающихся жидкостей проводят дихлорметаном трижды по 2 минуты, каждый раз используя по 70 $см^3$ растворителя. После разделения слоев нижний органический слой каждый раз фильтруют через безводный сульфат натрия в круглодонную колбу для упаривания объемом 150 $см^3$ и упаривают дробно на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха. К сухому остатку добавляют 1 $см^3$ метанола, выдерживают 60 с на ультразвуковой бане и добавляют 9 $см^3$ деионизованной воды. После тщательного перемешивания подвергают очистке на концентрирующем патроне по п. 9.2.

9.1.2. Почва

Образец воздушно-сухой почвы массой 20 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, добавляют 20 $см^3$ деионизованной воды до достижения равномерного смачивания, затем добавляют 80 $см^3$ ацетона, интенсивно встряхивают в течение 1 мин и выдерживают на аппарате для встряхивания 1 ч, затем на ультразвуковой бане в течение 2 мин, после чего верхний слой отфильтровывают на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через бу-

мажный фильтр средней плотности. Операцию повторяют, используя для экстракции 100 $см^3$ смеси ацетон–вода (объемное соотношение 80 : 20), выдерживая на аппарате для встряхивания 30 мин. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера через фильтр средней плотности. Осадок на фильтре промывают 20 $см^3$ смеси ацетон–вода (объемное соотношение 80 : 20).

Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в мерный цилиндр объемом 250 $см^3$ и доводят до метки смесью ацетон–вода (объемное соотношение 80 : 20). После перемешивания переносят аликвоту, равную ½ части экстракта (125 $см^3$), в колбу для упаривания объемом 250 $см^3$ и упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С до водного остатка.

К водному остатку добавляют 20 $см^3$ деионизованной воды и 10 $см^3$ насыщенного раствора хлорида натрия, тщательно перемешивают, затем помещают его в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$.

Вещество экстрагируют дихлорметаном трижды в течение 2 мин, используя порции 40, 40 и 30 $см^3$, каждый раз фильтруя его через безводный сульфат натрия. Объединенный экстракт собирают в колбу для упаривания вместимостью 150 $см^3$. Экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха. К сухому остатку добавляют 1 $см^3$ метанола, выдерживают 60 с на ультразвуковой бане и добавляют 9 $см^3$ деионизованной воды. После тщательного перемешивания подвергают очистке на концентрирующем патроне по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта на концентрирующем патроне

Экстракты, полученные по п. 9.1.1 и 9.1.2 (растворенные в 1 $см^3$ метанола и 9 $см^3$ воды) наносят на подготовленный по п. 7.5 концентрирующий патрон со скоростью не более 2 $см^3$/мин, элюат отбрасывают. Высушивают патрон пропусканием воздуха (с использованием вакуума) в течение 5 мин. Действующее вещество смывают 10 $см^3$ метанола, собирают элюат в колбу для упаривания, упаривают досуха при температуре не выше 40 °С, сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ (вода) или в 5 $см^3$ (почва) ацетона и хроматографируют в условиях, изложенных в п. 9.3.

9.3. Условия хроматографирования

9.3.1. Газовый хроматограф, снабженный электронно-захватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с

Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан и 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура: детектора – 320 °С;
испарителя – 260 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 160 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 240 °С, выдержка 2 мин, затем нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 270 °С.

Газ 1 (азот): давление 130 кПа, скорость 34,849 см/с, поток 1,219 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 3; сброс 3,7 $см^3$/мин, с первой минуты – 20,0 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 0,04—0,4 нг.

9.3.2. Хроматограф газовый с масс-селективным детектором (метод подтверждения)

Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан и 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура детектора: квадруполь – 150 °С, источник – 230 °С, переходная камера – 280 °С.

Температура испарителя: 280 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 190 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 230 °С, выдержка 3 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 270 °С.

Газ 1 (гелий): поток в колонке 1,0 $см^3$/мин.

Давление: 106,9 кПа.

Средняя линейная скорость: 39 см/с.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Режим сканирования – *SIM*, *m/z*: 91, 223, 294, 321.

Линейный диапазон детектирования: 0,04—0,4 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор цифлуфенамида с концентрацией 0,05 мкг/$см^3$, разбавляют ацетоном не более чем в 50 раз.

10. Обработка результатов анализа

Содержание цифлуфенамида в пробе (X, мг/кг, мг/$дм^3$) рассчитывают по формуле:

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

X – содержание цифлуфенамида в пробе, мг/кг; мг/дм^3;

A – концентрация цифлуфенамида, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

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

m – масса анализируемого образца, г, см^3;

K – коэффициент, учитывающий долю экстракта, отобранного для пробоподготовки ($K = 2$).

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/кг; мг/дм^3;

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

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде: ($\bar{X} \pm \Delta$) мг/дм^{3}или мг/кг 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; мг/дм^3:

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

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 цифлуфенамида в пробе менее 0,01 мг/кг; 0,0001 мг/дм^3».

* 0,01 мг/кг; 0,0001 мг/дм^3 – предел обнаружения цифлуфенамида в почве и воде соответственно.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется 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 конце каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее двух образцов концентраций для градуировки, содержание цифлуфенамида в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,02 до 0,2 мкг/см^3.

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

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq B, \text{ где} \qquad (2)$$

X – концентрация цифлуфенамида в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

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

B – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % (B = 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 цифлуфенамида, предусмотренных МИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.3.

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:

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

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

$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta$, где

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

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

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

$$|K_к| \le K, \qquad (3)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (3) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (3) 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 (разные лаборатории, разное время, разные операторы), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

$$|X_1 - X_2| \le R, \text{ где} \qquad (4)$$

R – предел воспроизводимости (табл. 1), мг/кг, мг/дм^3.

$R = 0{,}09 \cdot \bar{X}$ (вода, мг/дм^3),

$R = 0{,}11 \cdot \bar{X}$ (почва, мг/кг).

$\bar{X} = {}^1/_2(X_1 + X_2)$, где X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разные лаборатории, разное время, разные операторы), мг/м^3.

Если выполняется условие (4), то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной.

При превышении норматива контроля воспроизводимости эксперимент повторяют, при повторном превышении указанного норматива выясняют причины и по возможности их устраняют.

gost.e-ecolog.ru