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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств химических веществ в воде

Сборник методических указаний МУК 4.1.2292—07; 4.1.2294—07; 4.1.2347—08; 4.1.2349—08

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств химических веществ в воде: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.—64 с.

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Технические редакторы Г. И. Климова, Е. В. Ломанова

Подписано в печать 23.07.08

Формат 60x88/16 Печ. л. 4,0

Тираж 100 экз. Заказ 38

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом информационно-издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2008
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008

Содержание

Определение остаточных количеств изопропилфенацина в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2292—07 4

Определение остаточных количеств этилфенацина в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2294—07 19

Определение остаточных количеств хлормекватхлорида в воде методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2347—08 34

Определение остаточных количеств дифлубензурона в воде хроматогрфическими методами: МУК 4.1.2349—08 49

Определение остаточных количеств дифлубензурона в воде хроматогрфическими методами

Методические указания
МУК 4.1.2349—08

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств дифлубензурона в воде хроматогрфическими методами: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.—16 с.

ISBN 5—7508—0753—3

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, В. Н. Волкова, С. И. Волчек).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 6 декабря 2007 г. № 3).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 29 февраля 2008 г.

4. Введены в действие с 18 мая 2008 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
29 февраля 2008 г.
Дата введения: 18 мая 2008 г.

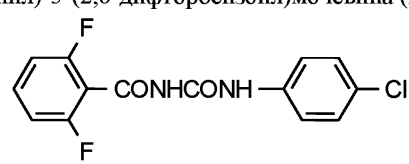
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств дифлубензурона в воде хроматогрфическими методами

Методические указания
МУК 4.1.2349—08

Настоящие методические указания устанавливают методы высокоэффективной жидкостной и газожидкостной хроматографии для определения в воде массовой концентрации дифлубензурона в диапазоне 0,0025—0,025 мг/дм^3.

1-(4-хлорфенил)-3-(2,6-дифторбензоил)мочевина (IUPAC)



$C_{14}H_9ClF_2N_2O_2$ Мол. масса 310.7

Белое кристаллическое вещество. Температура плавления 228 °С. Давление паров при 25 °С: $1,2 \cdot 10^{-4}$ мПа. Коэффициент распределения н-октанол-вода K_{ow}logP – 3,89 Плотность – 1.56. Растворимость в воде (pH 7, 25 °С) – 0,08 мг/дм^3. Растворимость в органических растворителях (в г/дм^3, при 20 °С): гексан – 0,063, толуол – 0,29, дихлорметан – 1,8, метанол 1,1.

Водные растворы стабильны в диапазоне pH от 5 до 7 (LD_{50} более 150 дней), при pH 9 LD_{50} – 42 дня. Растворы чувствительны к солнечному свету.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс и мышей – более 4 600 мг/кг, острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 10 000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность для крыс (LK_{50}) – более 35 мг/дм^3.

Область применения

Дифлубензурон используется в качестве инсектицида гормонального действия, нарушающего процесс образования хитина в организме насекомых. Активен против большого числа насекомых, обладает, в основном, кишечным действием. Рекомендуется для борьбы с болезными плодовых культур (яблоня), овощных (капуста), в лесопосадках для защиты грибов, борьбы с личинками комаров.

ПДК дифлубензурона в воде водоемов – 0,005 мг/дм^3.

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

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Показатель точности (граница относительной погрешности) ± δ, % P = 0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %		Предел повторяемости, r, %		Предел воспроизводимости, R, %	
			ВЭЖХ	ГЖХ	ВЭЖХ	ГЖХ	ВЭЖХ	ГЖХ
Вода	от 0,0025 до 0,01 вкл.	100	7,8	7,8	22	22	26	26
	более 0,01 до 0,025	50	5,7	6,9	16	19	19	23

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

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/дм^3	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Среднее значение определения %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Вода	Метод ВЭЖХ				
	0,0025	0,0025—0,025	91,3	4,5	5,0
	Метод ГЖХ				
	0,0025	0,0025—0,025	83,0	5,6	7,8

2. Метод измерений

Методика основана на определении вещества с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором (УФ) и газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПР) после экстракции из анализируемой пробы воды гексаном и последующей очистки экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей. Для газохроматографического измерения дифлубензурон подвергают кислотному гидролизу с последующей обработкой трифторуксусным ангидридом.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Perkin-Elmer, США)	Номер в Государственном реестре средств измерений 15945—97
Газовый хроматограф «Цвет-560», снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации ионов с пределом детектирования по линдану $4 \cdot 10^{-14}$ г/см^3	Номер в Государственном реестре средств измерений 14516—95
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2 и 2-1000-2	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц МШ-1 вместимостью 1 мм^3	ТУ 5Е2-833-024

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные вместимостью 5 или 10 $см^3$	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 10, 50, 100 и 1000 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Дифлубензурон, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 99,9 % (ВНИИХСЗР, НПК «Блок-1»)	ГСО 7705—99
Азот особой чистоты из баллона	ГОСТ 9293
Ангидрид трифторуксусной кислоты (ф. Riedl-de-Haem)	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326—76
Бензол, хч	ГОСТ 5955
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-33—75
Диэтиловый эфир (для наркоза)	Фармакопея СССР
Кислота соляная (хлороводородная), хч (плотность 1,19 $г/см^3$)	ГОСТ 3118
Метанол (метиловый спирт)	ГОСТ 6995
Натрий сернокислый безводный, хч	ГОСТ 1277
Натрия гидроксид, хч	ГОСТ 4221

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Баня водяная	
Бумага индикаторная универсальная	
Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Воронки делительные вместимостью 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336
Воронки конусные диаметром 30—37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы плоскодонные вместимостью 200—250 $см^3$	ГОСТ 9737

Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917—74
Стаканы химические, вместимостью 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Супелкопорт (0,16—0,20 мм) с 5 % OV-210 (Хемапол, Чехия)	
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 2 мм, содержащая Spherisorb S5 ODS 2, зернением 5 мкм	
Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 $мм^3$	

Допускается применение хроматографических колонок и другого 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, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный и газовый хроматографы.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном и газовом хроматографах.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

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 хроматографах проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление растворов, градуировочных растворов и растворов внесения, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.1.2. Очистка н-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.2.Приготовление 12.5 N раствора гидроксида натрия

Навеску гидроксида натрия массой 50 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3.Приготовление растворов соляной кислоты

Для приготовления 3.6 М и 1 М растворов в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$, содержащие 30—40 $см^3$ дистиллированной воды, помещают соответственно 30 $см^3$ или 8 $см^3$ соляной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают.

7.4. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 550 $см^3$ ацетонитрила и 450 $см^3$ бидистиллированной или деионизованной воды, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.5. Кондиционирование хроматографической колонки для ВЭЖХ

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.4) при скорости подачи растворителя 0,3 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.6. Подготовка и кондиционирование хроматографической колонки для ГЖХ

Готовую насадку (Супелкопорт с 5 % OV-210) засыпают в стеклянную колонку длиной 1 м, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хромаматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 260 °С в течение 10—12 ч.

7.7. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.7.1. Серия № 1 (метод ВЭЖХ)

7.7.1.1. Исходный раствор дифлубензурона для градуировки (концентрация 1 мг/$см^3$.) В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 0,100 г дифлубензурона, добавляют 50—70 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, доводят ацетонитрилом до метки, вновь перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

Растворы № 1—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

7.7.1.2. Раствор № 1 дифлубензурона для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/$см^3$)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 1 $см^3$ исходного раствора дифлубензурона с концентрацией 1 мг/$см^3$ (п. 7.7.1.1), разбавляют ацетонитрилом до метки, перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

Раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-

найдено», а также контроле качества результатов измерений методом добавок.

7.7.1.3. Рабочие растворы № 2—5 дифлубензурона для градуировки (концентрация 0,1—1,0 мкг/см^3)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0, 2,0, 5,0 и 10,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.7.1.2.), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.4., тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией дифлубензурона 0,1, 0,2, 0.5 и 1,0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение недели.

7.7.1. Серия № 2 (метод ГЖХ)

7.7.2.1. Исходный раствор дифлубензурона для градуировки (концентрация 200 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 0,0200 г дифлубензурона, добавляют 50—70 см^3 метанола, перемешивают, доводят метанолом до метки, вновь перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

7.7.2.2. Раствор № 1 производного дифлубензурона для градуировки (соответствует концентрации дифлубензурона 20 мкг/см^3)

В круглодонную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного раствора дифлубензурона с концентрацией 200 мкг/см^3 (п. 7.7.2.1), растворитель отдувают потоком теплого воздуха и проводят гидролиз и дериватизацию согласно п.п. 9,2 и 9,3 соответственно. Раствор полученного производного упаривают до 5—7 см^3, переносят в мерную пробирку и добавляют бензол до объема 10 см^3. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

Растворы № 2—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления раствора № 1 производного дифлубензурона для градуировки.

7.7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 производного дифлубензурона для градуировки (соответствуют концентрации дифлубензурона 0,1—1,0 мкг/см^3).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5, 1,0, 2,5 и 5,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 20 мкг/см^3 (п. 7.7.2.2), доводят до метки бензолом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией дифлубензурона 0,1, 0.2, 0,5 и 1,0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение недели.

7.8. Установление градуировочной характеристики

7.8.1. Метод ВЭЖХ

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации дифлубензурона в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2—5.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площади пиков дифлубензурона.

7.8.1. Метод ГЖХ

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость высоты пика (мм) от концентрации дифлубензурона в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам производного дифлубензурона для градуировки №№ 2—5.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4.2. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают высоты пиков производного дифлубензурона.

8. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051—79 от 21.08.79).

Пробы воды анализируют в день отбора, при необходимости хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 10-ти дней. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильной камере при температуре – 18 °С.

Перед анализом образцы воды фильтруют через неплотный бумажный фильтр.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

Образец анализируемой воды объемом 200 см^3 помещают в стакан вместимостью 400 см^3, добавляют 5—7 см^3 1 М соляной кислоты до pH

не более 2 (контроль по индикаторной бумаге). Подкисленный раствор переносят в делительную воронку вместимостью 500 см^3, приливают 50 см^3 гексана, интенсивно встряхивают в течение 1 мин. После полного разделения фаз верхний органический слой переносят в коническую колбу вместимостью 250 см^3. Водную фазу возвращают в делительную воронку, операцию экстракции повторяют еще дважды порциями гексана по 50 см^3. Объединенный гексановый экстракт помещают в делительную воронку вместимостью 250 см^3, приливают 50 см^3 ацетонитрила, интенсивно встряхивают в течение 1 мин. После полного разделения фаз нижний ацетонитрильный слой переносят в круглодонную колбу вместимостью 250 см^3, фильтруя его через слой (2 см) безводного сульфата натрия, помещенный в конусную химическую воронку диаметром 60 мм, снабженную бумажным фильтром «красная лента». Операцию экстракции гексанового раствора повторяют еще дважды порциями ацетонитрила по 50 см^3. Отстоявшийся слой хлористого метилена (нижняя фаза) фильтруют в колбу с ранее полученным экстрактом.

Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха.

Сухой остаток при проведении измерений методом ВЭЖХ (по п. 9.4.1) растворяют в 5 см^3 подвижной фазы, центрифугируют (фильтруют через слой стекловаты, помещенный в конусную химическую воронку) и анализируют содержание дифлубензурона в соответствии с п. 9.4.1.

При проведении измерений методом ГЖХ (по п. 9.4.2) сухой остаток подвергают гидролизу и дериватизации в соответствии с пп. 9.2 и 9.3.

9.2. Гидролиз дифлубензурона

В колбу с сухим остатком, полученным по п. 9.1 (или при упаривании исходного раствора дифлубензурона по п. 7.7.2.2), вносят 60 см^3 3,6 М раствора соляной кислоты, подсоединяют обратный холодильник, выдерживают колбу в течение 6-ти часов на кипящей водяной бане. После охлаждения к реакционной массе добавляют 12.5 № раствор гидроксида натрия до pH 10 (контроль по индикаторной бумаге), переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3, вносят в воронку 50 см^3 бензола, интенсивно встряхивают 1 мин. После полного разделения фаз верхний органический слой переносят в круглодонную колбу вместимостью 250 см^3, фильтруя его через слой (2 см) безводного сульфата натрия, помещенный в конусную химическую воронку диаметром

60 мм, снабженную бумажным фильтром «красная лента». Операцию экстракции водного раствора повторяют еще дважды порциями бензола по 50 $см^3$. Отстоявшийся слой бензола (верхний слой) фильтруют через сульфат натрия в колбу с ранее полученным экстрактом.

Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре 40 °С до объема 20—30 $см^3$ и подвергают дериватизации по п. 9.3.

9.3. Дериватизация

В колбу с бензольным раствором, полученным по п. 9.2, вносят 0,5 $см^3$ ангидрида трифторуксусной кислоты, подсоединяют обратный холодильник, выдерживают колбу на водяной бане при температуре 50 °С в течение 3-х часов. После охлаждения раствор упаривают до 3—4 $см^3$, переносят в градуированную пробирку вместимостью 5 $см^3$, доводят бензолом до объема 5 $см^3$ и анализируют содержание дифлубензурона в соответствии с п. 9.4.2.

9.4. Условия хроматографирования

9.4.1. Метод ВЭЖХ

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором (фирмы Perkin-Elmer, США)

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 2 мм, содержащая Spherisorb S5 ODS 2, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: ацетонитрил-вода (55 : 45, по объему).

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

Рабочая длина волны: 280 нм.

Чувствительность: 0,02 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$.

Ориентировочное время выхода дифлубензурона: 7,36—7,78 мин.

Линейный диапазон детектирования 2—20 нг.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор дифлубензурона с концентрацией 1 мкг/$см^3$, разбавляют (не более чем в 50 раз) подвижной фазой для ВЭЖХ (подготовленной по п. 7.4).

9.4.2. Метод ГЖХ

Хроматограф газовый «Цвет 560—02» с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов.

Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Супелкопортом (0,16—0,12 мм) с 15 % OV-210

Температура термостата колонки – 130 °С

детектора – 300 °С

испарителя – 150 °С

Скорость газа-носителя (азот) – 25 ± 1 $см^3$/мин.

Рабочая шкала электрометра – $64 \cdot 10^{10}$ ом.

Объем вводимой пробы – 1 $мм^3$.

Ориентировочное время удерживания производного дифлубензурона 2 мин 35 с.

Линейный диапазон детектирования: 0,1—1,0 нг.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор производного дифлубензурона с концентрацией 1 мкг/$см^3$, разбавляют (не более чем в 50 раз) бензолом.

10. Обработка результатов анализа

Содержание дифлубензурона в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot W}{V}, \text{ где}$$

X – содержание дифлубензурона в пробе, мг/$дм^3$;

A – концентрация дифлубензурона, найденная по градуировочному графику, в соответствии с величиной площадей (высоты) хроматографического пика, мкг/$см^3$;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$;

V – объем анализируемого образца воды, $см^3$.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (1):

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

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

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

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

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

$$\Delta = \delta \cdot X / 100,$$

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

В случае если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«содержание вещества в пробе менее 0,0025 мг/дм^3»[*]

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. 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:

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

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

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

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

$\Delta = \delta \cdot X / 100,$

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

[*] 0,0025 мг/дм^3 – предел обнаружения.

Результат контроля процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = \overline{X'} - \overline{X} - C_д \text{, где}$$

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

Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{\Delta^2_{л,\overline{X'}} + \Delta^2_{л,\overline{X}}}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($К_к$) с нормативом контроля (К).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$| К_к | \le К, \qquad (2)$$

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 двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R)

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le R \text{ , где} \qquad (13)$$

X_1, X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/дм^3;

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

gost.e-ecolog.ru