

**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**

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

Тираж 100 экз.

Печ. л. 4,0
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 дифлубензурана в воде хроматографическими методами: МУК 4.1.2349—08.....	49

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств дифлубензурина
в воде хроматографическими методами**

Методические указания
МУК 4.1.2349—08

ББК 51.21

О60

О60 **Определение** остаточных количеств дифлубензурана в воде хроматографическими 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

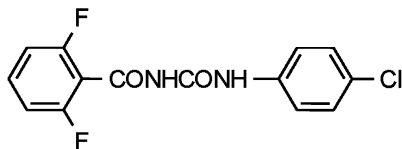
Определение остаточных количеств дифлубензурана в воде хроматографическими методами

Методические указания

МУК 4.1.2349—08

Настоящие методические указания устанавливают методы высокоэффективной жидкостной и газожидкостной хроматографии для определения в воде массовой концентрации дифлубензурана в диапазоне 0,0025—0,025 мг/дм³.

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 $K_{ow} \log P - 3,89$. Плотность – 1,56. Растворимость в воде (рН 7, 25 °С) – 0,08 мг/дм³. Растворимость в органических растворителях (в г/дм³, при 20 °С): гексан – 0,063, толуол – 0,29, дихлорметан – 1,8, метанол 1,1.

Водные растворы стабильны в диапазоне рН от 5 до 7 (LD₅₀ более 150 дней), при рН 9 LD₅₀ – 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/дм³.

Область применения

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

ПДК дифлубензурана в воде водосемов – 0,005 мг/дм³.

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) $\pm \delta, \%$ $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, $\sigma_r, \%$		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 трифторукусным 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
емкостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 см³ ГОСТ 29227

Пробирки градуированные емкостью 5 или
10 см³ ГОСТ 1770

Цилиндры мерные 2-го класса точности
емкостью 10, 50, 100 и 1000 см³ 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-Naem)

Ацетонитрил для хроматографии, хч ТУ-6-09-4326—76

Бензол, хч ГОСТ 5955

Вода бидистиллированная, деионизованная
или перегнанная над KMnO₄ ГОСТ 6709

н-Гексан, хч ТУ 6-09-33—75

Диэтиловый эфир (для наркоза) Фармакопея СССР

Кислота соляная (хлороводородная),
хч (плотность 1,19 г/см³) ГОСТ 3118

Метанол (метилвый спирт) ГОСТ 6995

Натрий серноокислый 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»,
обеззолённые ТУ 6-09-2678—77

Воронки делительные емкостью
250 и 500 см³ ГОСТ 25336

Воронки конусные диаметром 30—37 и 60 мм ГОСТ 25336

Груша резиновая

Колбы плоскодонные емкостью
200—250 см³ 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 Vuchi, Швейцария	ТУ 25-11-917—74
Стаканы химические, вместимостью 50 и 100 см ³	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стекланные 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 $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ 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 n-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 см³, 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 см³, содержащие 30—40 см³ дистиллированной воды, помещают соответственно 30 см³ или 8 см³ соляной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают.

7.4. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 см³ помещают 550 см³ ацетонитрила и 450 см³ 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 см³/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 хроматографа, 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 дифлубензурана для градуировки (концентрация 1 мг/см³) В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 0,100 г дифлубензурана, добавляют 50—70 см³ 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 дифлубензурана для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см³)

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1 см³ исходного раствора дифлубензурана с концентрацией 1 мг/см³ (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 дифлубензурана для градуировки (концентрация 0,1—1,0 мкг/см³)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 1,0, 2,0, 5,0 и 10,0 см³ градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см³ (п. 7.7.1.2.), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.4., тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией дифлубензурана 0,1, 0,2, 0,5 и 1,0 мкг/см³, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение недели.

7.7.1. Серия № 2 (метод ГЖХ)

7.7.2.1. *Исходный раствор дифлубензурана для градуировки (концентрация 200 мкг/см³)*. В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 0,0200 г дифлубензурана, добавляют 50—70 см³ метанола, перемешивают, доводят метанолом до метки, вновь перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

7.7.2.2. Раствор № 1 производного дифлубензурана для градуировки (соответствует концентрации дифлубензурана 20 мкг/см³)

В круглодонную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1 см³ исходного раствора дифлубензурана с концентрацией 200 мкг/см³ (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 см³, переносят в мерную пробирку и добавляют бензол до объема 10 см³. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

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

7.7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 производного дифлубензурана для градуировки (соответствуют концентрации дифлубензурана 0,1—1,0 мкг/см³).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 0,5, 1,0, 2,5 и 5,0 см³ градуировочного раствора № 1 с концентрацией 20 мкг/см³ (п. 7.7.2.2), доводят до метки бензолом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией дифлубензурана 0,1, 0,2, 0,5 и 1,0 мкг/см³, 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 дифлубензурана в растворе ($\text{мкг}/\text{см}^3$), 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 дифлубензурана.

7.8.1. Метод ГЖХ

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость высоты пика (мм) от концентрации дифлубензурана в растворе ($\text{мкг}/\text{см}^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам производного дифлубензурана 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 дифлубензурана.

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 $4—6 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10-ти дней. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильной камере при температуре $-18 \text{ }^\circ\text{C}$.

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 $5—7 \text{ см}^3$ 1 М соляной кислоты до рН

не более 2 (контроль по индикаторной бумаге). Подкисленный раствор переносят в делительную воронку вместимостью 500 см³, приливают 50 см³ гексана, интенсивно встряхивают в течение 1 мин. После полного разделения фаз верхний органический слой переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³. Водную фазу возвращают в делительную воронку, операцию экстракции повторяют еще дважды порциями гексана по 50 см³. Объединенный гексановый экстракт помещают в делительную воронку вместимостью 250 см³, приливают 50 см³ ацетонитрила, интенсивно встряхивают в течение 1 мин. После полного разделения фаз нижний ацетонитрильный слой переносят в круглодонную колбу вместимостью 250 см³, 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 см³. 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 см³ подвижной фазы, центрифугируют (фильтруют через слой стекловаты, помещенный в конусную химическую воронку) и анализируют содержание дифлубензурана 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 дифлубензурана

В колбу с сухим остатком, полученным по п. 9.1 (или при упаривании исходного раствора дифлубензурана по п. 7.7.2.2), вносят 60 см³ 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 см³, вносят в воронку 50 см³ бензола, интенсивно встряхивают 1 мин. После полного разделения фаз верхний органический слой переносят в круглодонную колбу вместимостью 250 см³, 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 см³. 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 см³ и подвергают дериватизации по п. 9.3.

9.3. Дериватизация

В колбу с бензольным раствором, полученным по п. 9.2, вносят 0,5 см³ 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 см³, переносят в градуированную пробирку вместимостью 5 см³, доводят бензолом до объема 5 см³ и анализируют содержание дифлубензурана 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 см³/мин.

Рабочая длина волны: 280 нм.

Чувствительность: 0,02 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 20 мм³.

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

Линейный диапазон детектирования 2—20 нг.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор дифлубензурана с концентрацией 1 мкг/см³, 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, за-
полненная 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 см³/мин.

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

Объем вводимой пробы – 1 мм³.

Ориентировочное время удерживания производного дифлу-
бензурана 2 мин 35 с.

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

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор
производного дифлubenзурана с концентрацией 1 мкг/см³, разбавляют
(не более чем в 50 раз) бензолом.

10. Обработка результатов анализа

Содержание дифлubenзурана в пробе рассчитывают по формуле:

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

X – содержание дифлubenзурана в пробе, мг/дм³;

A – концентрация дифлubenзурана, найденная по градуировочному
графику, в соответствии с величиной площадей (высоты) хроматографи-
ческого пика, мкг/см³;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

V – объем анализируемого образца воды, см³.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/дм³;

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:

$(\bar{X} \pm \Delta)$ мг/дм³ при вероятности $P = 0,95$, где

\bar{X} – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/дм³;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/дм³;

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

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/дм³»**

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_o должна удовлетворять условию:

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

$\pm \Delta_{л, \bar{X}} (\pm \Delta_{л, \bar{X}'})$ – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/дм³, при этом:

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/дм³;

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

$\delta_{л}$ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

* 0,0025 мг/дм³ – предел обнаружения.

Результат контроля процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \overline{X'} - \overline{X} - C_{\partial}, \text{ где}$$

$\overline{X'}$, \overline{X} , C_{∂} среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/дм³;

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л, \overline{X'}}^2 + \Delta_{л, \overline{X}}^2}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры (K_k) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (2)$$

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)

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

X_1 , X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/дм³;

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