Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по методам контроля

Сборник
МУК 4.1.2662—4.1.2667—10;
4.1.2669—4.1.2672—10

Издание официальное

Москва • 2010

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по методам контроля

Сборник
МУК 4.1.2662—4.1.2667—10;
4.1.2669—4.1.2672—10

ББК 51.21
М54

М54 Методические указания по методам контроля: Сборник.— М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010.—148 с.

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены имени Ф. Ф. Эрисмана (авторы В.Н. Ракитский, Т.В. Юдина, Л.В. Горячева, Н. Е. Федорова, В. Н. Волкова, М. В. Ларькина, С. К. Рогачева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 10.06.2010 № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 2.08.2010.

4. Вводятся в действие с 1 октября 2010 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Подписано в печать 23.12.10

Формат 60x88/16 Печ. л. 9,25

Тираж 200 экз. Заказ 113

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
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2010
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010

Содержание

Определение остаточных количеств 2,4-Д в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2662—10 4

Измерение концентраций пендиметалина в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2663—10 19

Измерение концентраций аминопиралида в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2664—10 30

Определение остаточных количеств имазамокса в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2665—10 46

Определение остаточных количеств МЦПА в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2666—10 64

Измерение концентраций изопротурона в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2667—10 79

Измерение концентраций пеноксулама в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2669—10 93

Измерение концентраций дифлюфеникана в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2670—10 107

Измерение концентраций биксафена в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2671—10 121

Определение остаточных количеств боскалида в яблоках, ягодах винограда, яблочном и виноградном соках, луке-репке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2672—10 134

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
02 августа 2010 г.
Дата введения: 1 октября 2010 г.

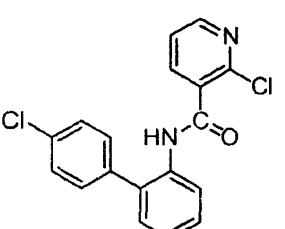
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств боскалида в яблоках, ягодах винограда, яблочном и виноградном соках, луке-репке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2672—10

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для определения остаточных количеств боскалида в яблоках, ягодах винограда, яблочном и виноградном соках, луке-репке в диапазоне 0,5—5,0 мг/кг.

2-хлор-N-(4-хлорбифенил-2-ил)никотинамид (IUPAC)



$C_{18}H_{12}Cl_2N_2O$
Мол. масса 343,2

Боскалид представляет собой белое кристаллическое вещество без запаха. Давление паров – $7{,}2 \cdot 10^{-4}$ мПа (при 25 °С). Плотность 1,38 (при 20 °С). Температура плавления 142,8—143,8 °С. Растворимость в воде – 4,64 г/дм^3 (при pH 6,0, 20 °С). Растворимость в органических раствори-

телях (г/дм^3, при 25 °С): ацетон – 160—200, ацетонитрил – 40—50, метанол – 40—50, дихлорметан – 200—250. Коэффициент распределения н-октанол/вода K_{ow}logP = 2,96 (при pH 7,0—7,2). Гидролитически стабилен при отсутствии света при температуре 50 °С (pH 4, 7 и 9) в течение 5 дней, при температуре 25 °С (pH 5, 7 и 9) – в течение 30 дней.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 5000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 2000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – > 6,7 мг/дм^3 (4 ч).

Область применения:

Боскалид – высокоэффективный контактный фунгицид длительного действия, применяемый для борьбы против различных возбудителей болезней.

Рекомендуемые гигиенические нормативы:

МДУ в яблоках, яблочном соке – 2,0 мг/кг

ягодах винограда, виноградном соке – 5,0 мг/кг

луке-репке – 3,0 мг/кг

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 таблице 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ± δ, % P = 0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Яблоки	от 0,5 до 5,0 вкл.	25	6,0	17	20
Виноград (ягоды)	от 0,5 до 5,0 вкл.	25	6,7	19	22
Яблочный сок	от 0,5 до 5,0 вкл.	25	5,9	16	20
Виноградный сок	от 0,5 до 5,0 вкл.	25	5,1	14	17
Лук-репка	от 0,5 до 5,0 вкл.	25	5,7	16	19

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

Таблица 2

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Яблоки	0,5	0,5—5,0	87,84	5,5	3,0
Виноград (ягоды)	0,5	0,5—5,0	89,14	6,3	3,4
Яблочный сок	0,5	0,5—5,0	88,43	5,9	3,2
Виноградный сок	0,5	0,5—5,0	88,65	5,6	3,0
Лук-репка	0,5	0,5—5,0	88,68	5,8	3,1

2. Метод измерений

Методика основана на определении боскалида с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД) после экстракции из анализируемых проб смесью ацетон-вода, очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с силикагелем.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электоронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер в Госреестре СИ 14516-08
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001

Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,005 г	ГОСТ 24104—2001
Колбы мерные 2-100-2 вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ 7328—2001
Микропипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,1 $см^3$	ГОСТ 20292—74
Микрошприц SGE-Cromatec, вместимостью 10 $мм^3$	Номер в Госреестре СИ 39206-08
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Боскалид (BAS510F), аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99%, аттестованное значение погрешности ±1% (Reg.No 300355, CAS No 188425-85-6)	
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ГОСТ 2306-71
Ацетонитрил, осч «УФ-210 нм»	ТУ 6-09-14-2167—84
Вода бидистиллированная или деионизованная	ГОСТ 6790—72
Калий марганцовокислый (перманганат калия)	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (калия карбонат, поташ) безводный	ГОСТ 4221—76
Кальций хлористый (хлорид), насыщенный водный раствор	ГОСТ 450—77
Кислота серная (концентрированная), хч	ГОСТ 4204—77
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794—84
Натрий сернокислый (сульфат) безводный, хч	ГОСТ 4166—78
Натрий углекислый (карбонат), хч	ГОСТ 83—79
Натрий хлористый (хлорид), 5 % водный раствор, хч	ГОСТ 4233—77
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-06-657—84

Силикагель для колоночной хроматографии КСК, измельченный и рассеянный, 0,1—0,25 мм	ГОСТ 3956—76
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора)	ТУ 6-09-7173—85
Этиловый эфир уксусной кислоты, ректификованный (этилацетат)	ГОСТ 22300—76

Возможно использование реактивов более высокой квалификации, которые не требуют выполнения п. 7.1 (очистка растворителей).

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	
Баня ультразвуковая	
Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные или фильтры из хроматографической бумаги Ватман 3ММ	ТУ 2642-001-05015242–07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки делительные вместимостью 250 см3	ГОСТ 9737—93
Воронки конусные диаметром 40-45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ9398-005-0576-9082–2003
Гомогенизатор бытовой	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные вместимостью 100, 250, 400—500 см3	ГОСТ 9737—93
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 100, 150 и 250 см3	ГОСТ 9737—93
Колонка стеклянная для препаративной хроматографии длиной 25 см, внутренним диаметром 10—12 мм	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Орбитальный шейкер OS-10, диапазон регулировки оборотов 50-200 об/мин, орбита до 10 мм	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Стаканы химические с носиком, вместимостью 100, 150 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	

Стеклянные палочки
Установка для перегонки растворителей
Хроматографическая колонка капиллярная
HP-5ms, длиной 30 м, внутренним диаметром
0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм

Допускается применение 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 12.1.007-88, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—79, 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 на 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—90.

5. Требования к квалификации операторов

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

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 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 растворов, градуировочных растворов и растворов внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка колонки с силикагелем, проверка хроматографического поведения боскалида на колонке.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Очистка 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 безводным карбонатом калия.

7.1.2. Очистка этилацетата

Этилацетат промывают последовательно 5 %-ным водным раствором карбоната натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.1.3. 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.

7.1.4. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством $KMnO_4$ и безводным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. Исходный раствор боскалида для градуировки (концентрация 250 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,025 г боскалида, растворяют в 50—60 см^3 этилацетата, доводят этилацетатом до метки, тщательно перемешивают.

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

7.2.2. Раствор № 1 боскалида для градуировки (концентрация 25 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора боскалида с концентрацией 250 мкг/см^3 (п. 7.2.1), разбавляют этилацетатом до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 боскалида для градуировки (концентрация 0,25—2,5 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 1,0; 2,0; 4,0 и 10,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 25 мкг/см^3 (п.п. 7.2.2), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрациями боскалида 0,25; 0,5; 1,0 и 2,5 мкг/см^3.

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

7.2.4. Рабочий раствор № 6 боскалида для внесения (концентрация 2,5 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0 см^3 исходного раствора боскалида с концентрацией 250 мкг/см^3 (п.п. и 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочий растворы № 6 с концентрацией боскалида 2,5 мкг/см^3.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 14-ти дней.

Раствор № 6 используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества из проб методом «внесено-найдено».

7.3. Установление градуировочных характеристик

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площади пика (мВ·сек) от концентрации боскалида в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площади пиков (мВ·с) боскалида.

Градуировочную характеристику проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 10 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.4. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстрактов

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 12 мм уплотняют тампоном из стекловаты, выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 4 г силикагеля в 20 $см^3$ гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия массой 1 г. Колонка готова к работе.

7.5. Проверка хроматографического поведения боскалида на колонке с силикагелем

В круглодонную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 0,1 $см^3$ раствора № 1 для градуировки с концентрацией боскалида 25 мкг/$см^3$ (п.п. 7.2.2), добавляют 0,4 $см^3$ этилацетата, затем 5 $см^3$ гексана, перемешивают и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.6. Колбу обмывают дважды гексаном по 2,5 $см^3$, которые также наносят на колонку. Промывают колонку последовательно 20 $см^3$ гексана, 20 $см^3$смеси гексан – этилацетат (8 : 2 по объему), элюаты отбрасывают.

Затем колонку промывают 30 $см^3$ смеси гексан-этилацетат (1 : 1, по объему) со скоростью 1—2 капли в сек. Фракционно (по 10 $см^3$) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 1 $см^3$ этилацетата, анализируют по п. 9.5.

Фракции, содержащие боскалид, объединяют и вновь анализируют.

Устанавливают уровень вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый для очистки объем элюента.

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

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями: лук – ГОСТ 1723—86 «Лук репчатый. Технические условия», ГОСТ 27166—86 «Лук репчатый свежий реализуемый. Технические условия», виноград – ГОСТ 25896—83 «Виноград свежий столовый. Технические условия», ГОСТ 28472—90 «Виноград свежий ручной уборки для консервирования. Требования при заготовках и поставках», соки – ГОСТ 26313—84 «Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб», яблоки – ГОСТ 16270—70 «Яблоки свежие ранних сроков созревания. Технические условия», ГОСТ 21122—75 «Яблоки свежие

поздних сроков созревания. Технические условия», ГОСТ «Яблоки свежие для промышленной переработки. Технические условия» и Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (№ 2051 – 79 от 21.08.79 г.).

Отобранные пробы яблок, ягод винограда и лука-репки хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более недели. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С.

Пробы яблочного и виноградного сока анализируют в день изготовления.

Перед анализом образцы измельчают на гомогенизаторе.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

9.1.1. Яблоки, ягоды винограда, лук-репка

Образец массой 20 г помещают в круглодонную колбу вместимостью 250 см^3, вносят 100 см^3 смеси ацетон-вода (8 : 2, по объему), гомогенизируют в течение 3 минут, затем помещают на встряхиватель на 30 минут. Полученный экстракт (надосадочная жидкость) осторожно декантируют, фильтруют на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр «красная лента» под вакуумом. Осадок на фильтре возвращают в колбу и повторяют экстракцию дополнительной порцией смеси ацетон-вода (8 : 2, по объему) объемом 60 см^3, выдерживая на встряхивателе 5 мин. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через бумажный фильтр «красная лента», осадок на фильтре промывают 20 см^3 этой же смеси, объединенный экстракт переносят в мерный цилиндр на 250 см^3.

Доводят общий объем раствора в цилиндре до 200 см^3 смесью ацетон-вода (8 : 2, по объему), перемешивают. Аликвоту раствора объемом 20 см^3 (соответствующую 2 г анализируемого образца) переносят в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 250 см^3, добавляют 20 см^3 дистиллированной воды, концентрируют на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С до водного остатка (около 20 см^3) и подвергают очистке по п. 9.2.

9.1.2. Яблочный, виноградный соки

К образцу сока массой 20 г в конической колбе (с пришлифованной пробкой) вместимостью 250 см^3 добавляют 100 см^3 смеси ацетон-вода (8 : 2, по объему), интенсивно встряхивают в течение 5 мин, помещают в холодильник (4 °С) на 1 час. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр «красная лента» под вакуумом, дважды промывая остаток на фильтре 20 см^3 смеси ацетон-вода (8 : 2, по объему). Полученный экстракт переносят в мерный цилиндр на 250 см^3.

Доводят общий объем раствора в цилиндре до 200 см^3 смесью ацетон-вода (8 : 2, по объему), перемешивают. Аликвоту раствора объемом 20 см^3 (соответствующую 2 г анализируемого образца) переносят в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 250 см^3, добавляют 20 см^3 дистиллированной воды, концентрируют на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С до водного остатка (около 20 см^3) и подвергают очистке по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Водный остаток, полученный по п. 9.1.1 или 9.1.2, переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3. Колбу ополаскивают 30 см^3 ацетонитрила, который также переносят в делительную воронку. Вносят в воронку 30 см^3 гексана, 10 см^3 5 %-го водного раствора хлористого натрия, интенсивно встряхивают в течение 5-ти мин. После полного разделения фаз верхний органический слой отделяют и отбрасывают. Водную фракцию возвращают в делительную воронку и операцию промывки встряхиванием ее в течение 5-ти мин с гексаном порциями по 30 см^3 повторяют еще дважды. Верхние гексановые слои отбрасывают. Нижнюю водную фазу вновь возвращают в делительную воронку, вносят 30 см^3 дихлорметана, интенсивно встряхивают 5 мин. После разделения фаз, нижний органический слой отделяют, фильтруя через безводный сульфат натрия (5 г), помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 150 см^3. Операцию экстракции повторяют новой порцией дихлорметана объемом 30 см^3, встряхивая в течение 5 мин. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха и подвергают дополнительной очистке на колонке по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

Остаток, полученный по п. 9.2, находящийся в круглодонной колбе, растворяют в 0,5 $см^3$ этилацетата, помещая на ультразвуковую баню на 1 мин, добавляют 5 $см^3$ гексана, перемешивают. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.6. Колбу обмывают дважды гексаном порциями по 2,5 $см^3$, которые также наносят на колонку, скорость прохождения растворителей через колонку 1—2 капли в сек. Промывают колонку последовательно 20 $см^3$ гексана, 20 $см^3$ смеси гексан-этилацетат (8 : 2 по объему), элюаты отбрасывают.

Боскалид элюируют с колонки 30 $см^3$ смеси гексан-этилацетат (1 : 1, по объему) со скоростью 1—2 капли в сек, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$, раствор упаривают досуха при температуре не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 4 $см^3$ этилацетата и анализируют на содержание боскалида в условиях хроматографирования по п. 9.4.

9.4 Условия хроматографирования

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронозахватным детектором.

Колонка капиллярная HP-5ms, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм.

Температура детектора: 310 °С

испарителя: 270 °С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 200 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 4 мин, затем нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 280 °С, выдержка 8 мин.

Скорость газа 1 (азот): 41,5 см/сек, давление 167 кПа, поток 1,5 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 5 ; сброс 7,5 $см^3$/мин

Ориентировочное время выхода боскалида ~ 12,8 мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 0,25—2,5 нг.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор боскалида с концентрацией 2,5 мкг/$см^3$, разбавляют этилацетатом (не более чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

Содержание боскалида в пробе яблок, ягод винограда, лука-репки, яблочного и виноградного сока (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

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

X – содержание боскалида в пробе яблок, ягодах винограда, лука-репки, яблочного и виноградного сока, мг/кг;

A – концентрация боскалида, 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;

K – коэффициент, учитывающий объем аликвоты экстракта, взятый для анализа, (равен 10).

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

r – значение предела повторяемости (таблица 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:

$(\overline{X} \pm \Delta)$ или мг/кг при вероятности P = 0,95;

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

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

*«содержание боскалида в пробе яблок, ягод винограда, яблочном соке, виноградном соке, луке-репке менее 0,5 мг/кг»**

** – 0,5 мг/кг – предел обнаружения боскалида в яблоках, ягодах винограда, яблочном и виноградном соках, луке-репке.*

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/кг, при этом:

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

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/кг;

Норматив контроля К рассчитывают по формуле

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

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

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|К_к| \le К, \qquad (1)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (1) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (1) 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)

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

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

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

14. Разработчики

В. Н. Ракитский, Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, Л. В. Горячева (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана).

gost.e-ecolog.ru