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

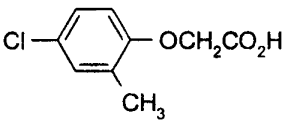
Определение остаточных количеств МЦПА в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2666—10

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для определения остаточных количеств МЦПА в воде и почве в диапазонах 0,001—0,01 мг/дм^3 и 0,01—0,1 мг/кг, соответственно.

МЦПА

4-хлор-2-метилфеноксиуксусная кислота



$C_9H_9ClO_3$
Мол. масса 200,6

Бесцветное кристаллическое вещество без запаха или со слабым фенольным запахом. Температура плавления: 119—120,5°С. Давление паров: 2,3 · 10^{-2} мПа (20°С); 0,4 мПа (32°С). Плотность 1,41 (23,5°С). Коэффициент распределения октанол/вода: K_{ow}logP = 2,75 (pH 1); 0,59 (pH 5); – 0,71 (pH 7). Растворимость в воде (мг/дм^3, 25 °С): 395 (pH 1); 26,2 (pH 5); 273,9 (pH 7); 320,1 (pH 9). Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 25 °С): диэтиловый эфир –770, метанол – 775,6, дихлорметан – 69,2, толуол – 26,5, ксилол – 49, гептан –5, н-октанол – 218,3. Соли ще-

лочных металлов и диметиламинная соль хорошо растворимы в воде. Кислота химически очень устойчива. Фотохимическая стабильность: DT_{50} – 24,5 дня (25 °С). Константа кислотности pKa – 3,07.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 700—1160 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 4000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – > 6,36 мг/дм^3 воздуха (4 часа).

Область применения препарата

МЦПА – гербицид, применяемый для борьбы с сорными растениями в посевах пшеницы, ржи, ячменя, овса, проса, сорго, риса, гороха, картофеля, клевера, луговых травах, сенокосных угодьях и пастбищах.

ПДК в воде водоемов – 0,003 мг/дм^3.

ОДК в почве – 0,04 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 табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ± δ, % P = 0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Вода	более 0,001 до 0,01 вкл.	100	5,5	15	18
Почва	более 0,01 до 0,1 вкл.	50	4,7	13	16

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

Таблица 2

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/дм^3, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3, мг/кг	Среднее значение извлечения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Вода	0,001	0,001—0,01	84,7	5,0	2,7
Почва	0,01	0,01—0,1	83,6	4,2	2,2

2. Метод измерений

Методика основана на определении МЦПА с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД) после экстракции из анализируемых проб воды трет-бутилметиловым эфиром, почвы – ацетоном, очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей. Газохроматографическому измерению предшествует стадия дериватизации вещества в метиловый эфир.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер в Госреестре СИ 14516-95
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,005	ГОСТ 24104—2001
Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100 и 1000 см^3	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ 7328—2001
Микропипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,1 см^3	ГОСТ 29227—91

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 50, 100, 250 и 500 см^3	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

МЦПА кислота, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,3 %, аттестованное значение погрешности ± 0,7 % (НПК «Блок-1»)	ГСО 7652—99
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293—74
Ацетон, хч	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Калия гидроокись (гидроксид калия), гранулированный, хч	ГОСТ 24363—80
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794—80
Калий марганцовокислый (перманганат калия)	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (калия карбонат, поташ) безводный	ГОСТ 4221—76
Кислота соляная (концентрированная), хч	ГОСТ 3118—77
Кислота серная (концентрированная), хч	ГОСТ 4204—77
Метиламин гидрохлорид, ч	ТУ 6-09-3755—74
Мочевина, чда	ГОСТ 6691—77
Натрий двууглекислый (бикарбонат, гидрокарбонат), хч	ГОСТ 2156—76
Натрий азотистокислый (нитрит натрия), хч	ГОСТ 4197—74
Натрий хлористый (хлорид), хч	ГОСТ 4233—77
Натрий сернокислый (сульфат) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
н-Гексан, хч	ТУ 2631-003-0580799–98
Эфир диэтиловый (этиловый эфир), чда	ТУ 2600-001-43852015–02
трет-Бутилметиловый эфир	ТУ 6-09-3531—84

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78

Баня водяная	ТУ 46-22-603—75
Баня ультразвуковая	
Бумага индикаторная универсальная pH 0-12	ТУ 6-09-1181—89
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, 500 и 1000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082-2003
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы конические плоскодонные вместимостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 50, 100, 250 и 1000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Лед	
Мешалка магнитная	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Пробирка со шлифом вместимостью 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель	
Стаканы химические с носиком, вместимостью 200—250, 600, 800 и 2000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Сито с диаметром отверстий 1мм	
Склянка из темного стекла	
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	
Хроматографическая колонка капиллярная НР-35, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0, 5 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—76, 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 раствора внесения, установление градуировочной характеристики.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетона

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

7.1.2. Очистка гексана и дихлорметана

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 карбонатом калия.

7.2. Приготовление 5 %-ного раствора бикарбоната натрия

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 50 г бикарбоната натрия и растворяют в 500—600 $см^3$ дистиллированной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление 40 %-ного раствора гидроксида калия

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 20 г гидроксида калия, растворяют в 25—30 $см^3$ дистиллированной воды, доводят водой до метки.

7.4. Получение N-нитрозо-N-метилмочевины

В отсутствии коммерческого препарата нитрозометилмочевины осуществляют его синтез.

Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу на шлифе вместимостью 1 $дм^3$, снабженную обратным холодильником, помещают 80 г метиламина гидрохлорида и 300 г мочевины, растворяют содержимое в 400 $см^3$ воды и кипятят 3 ч с обратным холодильником на водяной бане. Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры и добавляют в него 110 г нитрита натрия, охлаждают в бане со льдом, содержащим хлорид натрия, до 0 °С и медленно при перемешивании вливают в смесь 600 г льда и 60 $см^3$ концентрированной серной кислоты, помещенную в стакан вместимостью 2 $дм^3$, охлаждаемый снаружи смесью льда с хлоридом натрия. Выпавшие кристаллы нитрозометилмочевины немедленно отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо отсасывают под вакуумом и промывают на фильтре ледяной водой.

Внимание! Нитрозометилмочевину хранят в темной склянке в холодильнике, так как под действием света и тепла она может взорваться.

7.5. Получение раствора диазометана

Диазометан взрывоопасен и очень ядовит. Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!

В коническую колбу на 100 $см^3$ вносят 20 $см^3$ 40 %-ного раствора гидроксид калия и 50 $см^3$ диэтилового эфира, колбу помещают в баню со

льдом и охлаждают до температуры 2—5 °С. В охлажденную смесь порциями при перемешивании на магнитной мешалке или путем встряхивания вносят 5 г нитрозометилмочевины. Реакционную смесь выдерживают на холоду 10 минут. Затем эфирный слой сливают в чистую коническую колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 10—15 гранул гидроксида калия и колбу оставляют в бане со льдом на 2,5—3 часа для осушения раствора.

Раствор диазометана в эфире годен к употреблению при хранении в холодильнике в течение 1—2 суток. При хранении сосуды с диазометаном нельзя плотно закрывать!

7.6. Приготовление 10 % раствора серной кислоты

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50—60 см^3 дистиллированной воды, внося 10,4 см^3 концентрированной серной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

7.7. Приготовление растворов для градуировки и внесения

7.7.1. Исходный раствор МЦПА (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0100 г МЦПА, доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике при 4—6 °С в течение 3-х месяцев.

7.7.2. Раствор № 1 МЦПА для внесения (концентрация 1 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного раствора МЦПА с концентрацией 100 мг/см^3 (п. 7.7.1), разбавляют ацетоном до метки.

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

7.7.3. Исходный раствор метилового эфира МЦПА для градуировки (концентрация МЦПА 10 мкг/см^3). В круглодонную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 2,5 см^3 исходного раствора с концентрацией МЦПА 100 мкг/см^3 (п. 7.7.1), отдувают растворитель потоком теплого воздуха (помещая колбу на слабо подогретую водяную баню). В колбу с сухим остатком вносят 3 см^3 раствора диазометана, выдерживают 30 минут при комнатной температуре. Отдувают растворитель потоком теплого воздуха (помещая колбу на слабо подогретую водяную баню). Остаток растворяют в гексане порциями по 5—10 см^3, перенося в мерную колбу вместимостью 25 см^3, доводят гексаном до метки, перемеши-

вают. Раствор метилового эфира МЦПА с концентрацией 10 мкг/см^3 хранится в холодильнике не более 10-ти дней.

Растворы № 2—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.7.4. Рабочие растворы № 2—5 метилового эфира МЦПА для градуировки (концентрация МЦПА 0,1—1 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10 см^3 исходного раствора метилового эфира МЦПА (приготовленного по п. 7.7.3), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией МЦПА 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 10-ти дней.

7.8. Установление градуировочной характеристики

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

В испаритель хроматографа вводят по 2 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площади пиков (мВ·сек) метилового эфира МЦПА.

Градуировочный график 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.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями: вода – ГОСТ Р 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», почва – ГОСТ 17.4.3.01—83 «Почва. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 28168—89 «Почвы. Отбор проб» 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 воды и почвы хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более недели. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С.

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

9. Выполнение определения

9.1. Вода

9.1.1. Экстракция

Образец отфильтрованной воды объемом 500 см^3 помещают в делительную воронку объемом 1000 см^3. Подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH = 2 (контроль по индикаторной бумаге), добавляют 75 см^3 *трет*-бутилметилового эфира (далее эфира). Делительную воронку встряхивают в течение двух минут (Осторожно! При встряхивании необходимо освобождаться от газа, периодически открывая кран делительной воронки) и после полного разделения слоев верхний эфирный слой переносят в химический стакан на 200—250 см^3. Водную фазу возвращают в делительную воронку и повторяют экстракцию МЦПА дважды, используя по 50 см^3 эфира.

Далее, водную фазу отбрасывают, а объединенный эфирный экстракт переносят в делительную воронку на 500 см^3 и подвергают дополнительной очистке по п. 9.1.2.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К экстракту, полученному по п.п. 9.1.1 и 9.2.1, добавляют 50 см^3 5 %-го водного раствора бикарбоната натрия, встряхивают воронку в течение двух минут и после полного разделения слоев нижний водный слой собирают в химический стакан на 200—250 см^3.

Процедуру переэкстракции повторяют дважды 5 %-ным водным раствором бикарбоната натрия порциями по 50 см^3, после эфир отбрасывают.

Объединенный водный экстракт переносят в делительную воронку на 250 см^3, добавляют 30 см^3 гексана, интенсивно встряхивают в течение 2-х минут. После разделения фаз верхний гексановый слой отбрасывают. Водный слой возвращают в воронку и повторяют процедуру очистки, используя новую порцию гексана (30 см^3).

Водную фазу подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH = 2, контролируя его значения по индикаторной бумаге (Осторожно, вспенивание!), и возвращают в делительную воронку на 250 см^3, добавляют 50 см^3 дихлорметана, встряхивают в течение двух минут (Осторожно, необходимо дегазировать смесь!). После полного разделения

слоев нижний органический слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу на 250 $см^3$. Повторяют экстракцию дважды, используя по 40 $см^3$ дихлорметана.

Объединенную органическую фракцию упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С. Сухой остаток подвергают дериватизации по п. 9.3.

9.2. Почва

9.2.1. Экстракция

Образец почвы массой 20 г помещают в плоскодонную колбу с вместимостью 250 $см^3$, вносят 10—15 $см^3$ воды, 5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, 100 $см^3$ ацетона, помещают на встряхиватель на 1 час. 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 ацетона объемом 50 $см^3$, выдерживая на встряхивателе 15 мин. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера под вакуумом. Осадок на фильтре промывают дважды ацетоном по 20 $см^3$.

Подученный экстракт помещают в круглодонную колбу на 250 $см^3$, упаривают до водного остатка (~ 15—20 $см^3$) на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Водный экстракт переносят в делительную воронку на 250 $см^3$, добавляют 90—100 $см^3$ воды, предварительно ополоснув ею колбу, вносят 50 $см^3$ *трет*-бутилметилового эфира. Делительную воронку встряхивают в течение двух минут (Осторожно! При встряхивании необходимо освобождаться от газа, периодически открывая кран делительной воронки). После полного разделения слоев верхний эфирный слой переносят в химический стакан на 200—250 $см^3$. Водную фазу возвращают в делительную воронку и повторяют экстракцию МЦПА дважды, используя по 50 $см^3$ эфира. Объединенный экстракт подвергают очистке по п. 9.1.2, с последующей дериватизацией по п. 9.3.

9.3. Дериватизация

К сухому остатку прибавляют 1 $см^3$ раствора диазометана, выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Отдувают растворитель (помещая колбу на слабо подогретую водяную баню) досуха. Остаток

растворяют в 5 см^3 гексана (пробы воды) или 2,5 см^3 гексана (пробы почвы) и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию МЦПА в хроматографируемом растворе.

9.4. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый с электронозахватным детектором.

Колонка капиллярная НР-35, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм.

Температура детектора: 320 °С
испарителя: 230 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 175 °С, выдержка 0,5 мин, нагрев колонки со скоростью 7,5 град./мин до температуры 250 °С, выдержка 1 мин.

Скорость газа 1 (азот): давление 75,4 кПа, 33,27 см/сек, поток 1,5 см^3/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 4; сброс 6,0 см^3/мин.

Хроматографируемый объем 2 мм^3.

Ориентировочное время удерживания метилового МЦПА – 7,45 мин.

Линейный диапазон детектирования: 0,02—0,2 нг.

10. Обработка результатов анализа

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

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

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

A – концентрация МЦПА, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика метилового эфира МЦПА, мкг/см^3;

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

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

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/дм^3 или 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 МЦПА в пробе воды менее 0,001 мг/дм^3, почвы – менее 0,01 мг/кг»**

** – 0,001 мг/дм^3 и 0,01 мг/кг – пределы обнаружения МЦПА в воде и почве, соответственно.*

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, мг/кг, при этом:

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

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

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

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

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

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

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R)

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

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

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

14. Разработчики

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

gost.e-ecolog.ru