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

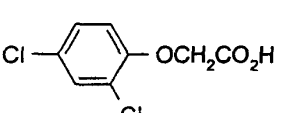
Определение остаточных количеств 2,4-Д в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2662—10

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для определения остаточных количеств 2,4-Д в воде и почве в диапазонах 0,0001—0,001 мг/дм^3 и 0,01—0,1 мг/кг, соответственно.

2,4-Д

2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (ИЮПАК)



$C_8H_6Cl_2O_3$
Мол. масса 221,0

Бесцветное кристаллическое вещество со слабым фенольным запахом. Температура плавления: 140,5 °С. Давление паров: $1,86 \cdot 10^{-2}$ мПа (25 °С). Плотность 0,7—0,8. Коэффициент распределения октанол/вода: K_{ow}logP = 2,58—2,83 (pH 1); 0,04—0,33 (pH 5). Растворимость в воде

(мг/дм^3, 25 °С): 311 (pH 1), 20 031 (pH 5), 23 180 (pH 7), 34 196 (pH 9). Растворимость в органических растворителях (г/кг, 20 °С): этанол – 1250; диэтиловый эфир – 243; гептан – 1,1; толуол – 6,7; ксилол – 5,8. 2,4-Д является сильной кислотой, образует водорастворимые соли со щелочными металлами и аминами. При нормальных условиях вещество стабильно к окислению и гидролизу, устойчиво в кислой и щелочной средах. Константа кислотности pKa – 2,73. Устойчивость к фотолизу: DT_{50} – 7,5 дня.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 639—764 мг/кг, для мышей – 138 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 1600 мг/кг; кроликов – > 2400 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – > 1,79 мг/дм^3 воздуха (24 часа).

Область применения:

2,4-Д – селективный системный гербицид, эффективно подавляющий рост и развитие большинства двудольных широколистных сорных растений, рекомендуется к применению на зерновых культурах (пшеница яровая и озимая, ячмень, кукуруза).

ПДК в воде водоемов – 0,0002 мг/дм^3

ПДК в почве – 0,1 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 0,0001 до 0,001 вкл.	150	4,4	12	14
Почва	более 0,01 до 0,1 вкл.	50	4,8	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	Полнота извлечения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Вода	0,0001	0,0001—0,001	84,5	3,9	2,1
Почва	0,01	0,01—0.1	82,3	4,2	2,3

2. Метод измерений

Методика основана на определении 2,4-Д с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным (ЭЗД) или масс-селективным детектором с электронным ударом (МСД) 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 бутиловый 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
Газовый хроматограф «Agilent Technologies 6890N», снабженный масс-селективным детектором 5975C, предназначенный для работы с капиллярным детектором	Номер в Госреестре СИ 15118–01
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 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
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770—74
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

2,4-Д кислота, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,3 %, аттестованное значение погрешности ± 0,7 % (НПК «Блок-1»)	ГСО 7648—99
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293—74
Ацетон, хч	ГОСТ 2603-79
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Бария окись (оксид), хч	ТУ 6-09-5397—88
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
Натрий двууглекислый (бикарбонат, гидрокарбонат), хч	ГОСТ 2156—76
Натрий сернокислый (сульфат) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
н-Бутиловый спирт (*н*-бутанол, бутанол-1), хч	ГОСТ 6006—78
н-Гексан, хч	ТУ 2631-003-0580799–98
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
Дефлегматор елочный	ГОСТ 25336—82
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы конические плоскодонные вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 50, 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
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 и 800 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Сито с диаметром отверстий 1мм	
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Термостат лабораторный, суховоздушный с диапазоном рабочих температур до 100 °С	
Установка для перегонки растворителей	
Фиксатор пружинный для крепления пришлифованных соединений	
Хроматографическая колонка капиллярная HP-35, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм	

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—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 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—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 5 %-ного раствора бикарбоната натрия, бутилирующей смеси (2 %-ного раствора серной кислоты в н-бутаноле), 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

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.

7.1.3. Очистка н-бутанола

н-Бутанол перегоняют с дефлегматором над небольшим количеством оксида бария. Используют свежеперегнанным.

7.2. Приготовление 5 %-ного раствора бикарбоната натрия

В мерную колбу вместимостью 1 000 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 2 %-ного раствора серной кислоты в н-бутаноле

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50—60 см^3 н-бутанола, осторожно вносят 2 см^3 концентрированной серной кислоты, доводят н-бутанолом до метки, перемешивают. Бутилирующую смесь хранят под тягой в течение месяца.

7.4. Приготовление растворов для градуировки и внесения

7.4.1. Исходный раствор 2,4-Д (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0100 г 2,4-Д, доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают.

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

7.4.2. Раствор № 1 2,4-Д для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора 2,4-Д с концентрацией 100 мг/см^3 (п. 7.4.1), разбавляют ацетоном до метки.

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

7.4.3. Раствор № 2 2,4-Д для внесения (концентрация 1 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного раство-

ра 2,4-Д с концентрацией 100 мг/см^3 (п. 7.4.1), 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.

7.4.4. Исходный раствор бутилового эфира 2,4-Д для градуировки (концентрация 2,4-Д 1 мкг/см^3). В круглодонную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 1 см^3 раствора № 1 с концентрацией 2,4-Д 10 мкг/см^3 (п. 7.4.2), отдувают растворитель потоком теплого воздуха (помещая колбу на слабо подогретую водяную баню). В колбу с сухим остатком вносят 2 см^3 2 %-ного раствора серной кислоты в *н*-бутаноле, плотно закрывают пробкой, укрепляемой фиксатором. Помещают в термостат, нагретый до 100 °С, выдерживают 1 час. Далее колбу охлаждают до комнатной температуры, вносят 10 см^3 гексана и 20—25 см^3 дистиллированной воды. Смесь интенсивно встряхивают. После полного разделения фаз верхнюю гексановую фракцию отделяют, отбирая с помощью пипетки. Исходный раствор бутилового эфира 2,4-Д с концентрацией 2,4-Д 1 мкг/см^3 хранится в холодильнике не более 10-ти дней.

Растворы № 3—6 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.4.5. Рабочие растворы № 3—6 бутилового эфира 2,4-Д для градуировки (концентрация 2,4-Д 0,01—0,1 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 50 см^3 помещают по 0,5; 1; 2,5 и 5 см^3 исходного раствора бутилового эфира 2,4-Д с концентрацией 2,4-Д 1 мкг/см^3 (п. 7.4.4), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 3—6 с концентрацией 2,4-Д 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 10-ти дней.

7.5. Установление градуировочных характеристик

Градуировочные характеристики, выражающие линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площади пика (мВ·сек) от концентрации 2,4-Д 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. 9.4.1 или 9.4.2. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площади пиков (мВ·сек) бутиловогоэфира 2,4-Д.

Градуировочные графики проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 12 % 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*). 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 2,4-Д 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. 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 значение по индикаторной бумаге (Осторожно, вспенивание!), и возвращают в делительную воронку на 250 см^3, добавляют 50 см^3 *трет*-бутилметилового эфира, встряхивают в течение двух минут (Осторожно! При встряхивании необходимо освобождаться от газа, периодически открывая кран делительной воронки). После полного разделения слоев нижний водный слой собирают в химический стакан на 250 см^3, а верхний эфирный слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу на 250 см^3. Водную фазу возвращают в воронку и повторяют экстракцию дважды, используя по 40 см^3 эфира.

Объединенную эфирную 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 $см^3$.

Объединенный экстракт переносят в мерный цилиндр вместимостью 250 $см^3$ (2-го класса точности) с пришлифованной пробкой, перемешивают, измеряют объем раствора, ½ его часть (эквивалентную 10 г образца) переносят в круглодонную колбу для упаривания.

Экстракт, помещенный в круглодонную колбу, упаривают до водного остатка (~ 10 $см^3$) на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Водный остаток переносят в делительную воронку на 250 $см^3$, добавляют 90—100 $см^3$ воды, предварительно ополоснув ею колбу, в которой находился остаток, 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 2,4-Д дважды, используя по 50 $см^3$ эфира. Объединенный экстракт подвергают очистке по 9.1.2, с последующей дериватизацией по п. 9.3.

9.3. Дериватизация

В колбу с сухим остатком вносят 2 $см^3$ 2 %-ного раствора серной кислоты в н-бутаноле, плотно закрывают пробкой, укрепляемой фиксатором. Помещают в термостат, нагретый до 100 °С, выдерживают 1 час. Далее колбу охлаждают до комнатной температуры, вносят 5 $см^3$ гексана (исследование воды) или 10 $см^3$ гексана (исследование почвы) и 20—25 $см^3$ дистиллированной воды. Смесь интенсивно встряхивают и выдерживают до полного разделения фаз. С помощью пипетки отбирают верхний гексановый слой, переносят в пробирку с пришлифованной пробкой вместимостью 5—10 $см^3$, анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4.1 или 9.4.2.

9.4. Условия хроматографирования

9.4.1. Хроматограф газовый с электронозахватным детектором

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

Температура детектора: 320 °С
испарителя: 250 °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 кПа, 32,427 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 бутилового эфира 2,4-Д – 8,9 мин.

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

9.4.2. Хроматограф газовый с масс-селективным детектором

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

Температура детектора:

квадруполя – 150 °С, источника – 230 °С, переходной камеры – 280 °С

Температура испарителя: 280 °С, режим Splitless: 40 $см^3$/мин – 2 мин, 15 $см^3$/мин – 3 мин.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 100 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 град./мин до температуры 250 °С, выдержка 4 мин.

Скорость газа 1 (гелий): поток в колонке 1,4 $см^3$/мин.

Режим сканирования масс в диапазоне: 45—300 m/z.

Ориентировочное время удерживания бутилового эфира 2,4-Д – 12,2 мин

Хроматографируемый объем: 2 $мм^3$

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

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,1 мкг/$см^3$, разбавляют гексаном.

10. Обработка результатов анализа

Содержание 2,4-Д в пробе (X, мг/$дм^3$, мг/кг) рассчитывают по формуле:

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

X – содержание 2,4-Д в пробе, мг/$дм^3$, мг/кг;

A – концентрация 2,4-Д, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика бутилового эфира 2,4-Д, мкг/см^3;

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

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

K = 1 (вода) и K = 2 (почва), с учетом объема экстракта, взятого для анализа.

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/дм^3, мг/кг;

r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом r = 2,8σ_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, табл. 1), %.

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

*«содержание 2,4-Д в пробе воды менее 0,0001 мг/дм^3, почвы – менее 0,01 мг/кг»**

* – 0,0001 мг/дм^3 и 0,01 мг/кг - пределы обнаружения 2,4-Д 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 прецинзионность) 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/д^3, мг/кг;

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

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 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/дм^3, мг/кг;

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

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

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)

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

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

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

14. Разработчики

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

gost.e-ecolog.ru