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 4.1.2593—10; 4.1.2595—10; 4.1.2673—10; 4.1.2674—10; 4.1.2680—2682—10; 4.1.2685—10; 4.1.2686—10; 4.1.2688—10; 4.1.2689—10; 4.1.2691—10

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
М54

М54 Методические указания по методам контроля: Сборник.— М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010.—179 с.

ББК 51.21

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

Содержание

Определение остаточных количеств Флурохлоридона в почве, семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2593—10 4

Определение остаточных количеств имидаклоприда в томатном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2595—10 21

Определение остаточных количеств дитианона в ботве и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2673—10 35

Определение остаточных количеств бифентрина в семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2674—10 47

Определение остаточных количеств метазахлора в капусте методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2680—10 59

Определение остаточных количеств пиклорама в семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2681—10 71

Определение остаточных количеств тетраконазола в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2682—10 87

Измерение концентраций топрамезона в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2685—10 101

Определение остаточных количеств Бета-цифлутрина в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2686—10.....115

Определение остаточных количеств азоксистробина в зеленой массе, семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2688—10.....135

Определение остаточных количеств диметоморфа в ягодах винограда и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2689—10.....149

Определение остаточных количеств ацетамиприда в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2691—10 163

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Бета-цифлутрина в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии

МУК 4.1.2686—10

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств Бета-цифлутрина в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010.—20 с.

1. Разработаны Всероссийским НИИ защиты растений (Л. В. Дубовая, А. М. Макеев).

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 г. № 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 августа 2010 г.

4. Введены в действие с 1 октября 2010 г.

5. Введены впервые.

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 Бета-цифлутрина в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии

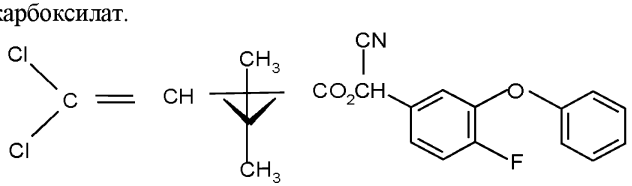
Методические указания
МУК 4.1.2686—10

1. Назначение и область применения

Настоящий документ устанавливает процедуру измерений массовой доли Бета-цифлутрина в ботве сахарной свеклы в диапазоне (0,05—0,5) млн$^{-1}$ (мг/кг), в корнеплодах сахарной свеклы в диапазоне (0,02—0,2) млн$^{-1}$ (мг/кг) методом капиллярной газожидкостной хроматографии.

Название вещества по ИСО: Бета-цифлутрин.

Название вещества по ИЮПАК: (RS)-α-циано-4-фтор-3-феноксибензил(1RS,3RS; 1RS,3SR)-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат.



Эмпирическая формула: $C_{22}H_{18}C_{12}FNO_3$
Молекулярная масса:434,3

Химически чистый Бета-цифлутрин представляет собой бесцветный кристаллический порошок. Состоит из 4-х диастереоизомерных пар энантиомеров, среди которых преобладают наиболее биологически ак-

тивные диастереоизомеры II (35—36 %) и IV (63—64 %). Температура плавления: II – 81 °С, IV – 106 °С. Давление паров при 20 °С: II – 1,1 х 10^{-10} мбар, IV – 2,9 х 10^{-10}мбар. Коэффициент распределения н-октанол/вода: II и IV K_{ow} log P = 6,18. Растворимость (г/$дм^3$) при 20 °С: в дихлорметане и толуоле > 200 для обоих изомеров; в гексане 2—5 и 1—2 для II и IV, соответственно; в воде 1,2 х 10^{-6} и 2,2 х 10^{-6} для II и IV, соответственно.

Вещество стабильно при комнатной температуре, гидролитически нестабильно в щелочной и нейтральной средах (DT_{50} для II составляет 20 и 6 дней при pH 7 и 9, для IV – 11 и 5 дней при pH 7 и 9).

В биологически активных почвах в аэробных условиях Бета-цифлутрин быстро разрушается, при этом само вещество и его метаболиты относительно слабо передвигаются по почвенному профилю.

Краткая гигиеническая характеристика

Бета-цифлутрин относится к веществам опасным по острой пероральной (LD_{50} для крыс 500 $млн^{-1}$ (мг/кг)), малоопасным по дермальной (LD_{50} для крыс более 5000 $млн^{-1}$ (мг/кг)) и чрезвычайно опасным по ингаляционной (LC_{50} для крыс 0,1—0,53 мг/$дм^3$) токсичности. Не оказывает раздражающего действия на кожу и слизистые оболочки глаз.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД – 0,01 $млн^{-1}$ (мг/кг) массы тела человека; МДУ в корнеплодах сахарной свеклы – 0,5 $млн^{-1}$ (мг/кг).

Область применения

Бета-цифлутрин – инсектицид контактного и кишечного действия из группы синтетических пиретроидов. Он эффективно подавляет развитие вредителей из отряда жесткокрылых, перепончатокрылых, прямокрылых, двукрылых и чешуекрылых (имаго и личинки) в посевах зерновых и овощных культур, кукурузы, хлопчатника, сахарной свеклы, технических и плодовых культур.

Применяется в России в качестве инсектицида на посевах зерновых колосовых культур, гороха, рапса, пастбищных трав, в посадках капусты и картофеля, в яблоневых садах при норме расхода 10—15 г д.в./га, а также используется в качестве составного компонента комбинированных протравителей.

2. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешно-

сти (и ее составляющих) результатов измерений не превышает значений, приведенных в табл. 1, для соответствующих диапазонов.

Таблица 1

Анализируемый объект	Диапазон измерений массовой доли Бета-цифлутрина млн$^{-1}$ (мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности) ± δ, % при P = 0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P = 0,95, n = 2	Критическая разность для результатов анализа, полученных в двух лабораториях, $CD_{0,95}$, % ($n_1 = n_2 = 2$)
Ботва	От 0,05 до 0,10 вкл.	58	14	21	39	51
	Св. 0,10 до 0,5 вкл.	47	8	12	22	29
Корнеплоды	От 0,02 до 0,05 вкл.	68	12	18	33	72
	Св. 0,05 до 0,20 вкл.	42	9	14	25	40,5

3. Метод измерений

Метод основан на экстракции Бета-цифлутрина из растительного материала водным раствором ацетона, очистке экстрактов, содержащих Бета-цифлутрин, от коэкстрактивных компонентов перераспределением их в системе несмешивающихся растворителей, а также на колонке с флоризилом, с последующим измерением содержания Бета-цифлутрина в очищенных экстрактах методом капиллярной газожидкостной хроматографии с электронозахватным детектором и обработкой хроматограмм методом абсолютной градуировки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл 2000М» с ЭЗД (СКБ «Хроматэк», Россия) Номер Госреестра 14516-95

Весы лабораторные общего назначения модели ВЛА-200 с наибольшим пределом взвешивания 200 г	ГОСТ 24104—2001
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 500 г	ГОСТ 24104—2001
Набор гирь	ГОСТ 7328—2001
Колбы мерные вместимостью 2—100—2, 2—1000—2	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 1—1—2—1; 1—1—2—2; 1—2—2—5; 1—2—2—10	ГОСТ 29227—91
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой П–2–5–0,1; П–2–10–0,2	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные 1—25;1—50; 1—100; 1—500; 1—1000	ГОСТ 1770—74
Шприц для ввода образцов для газового хроматографа вместимостью 1—10 мм^3 (Hamilton, США).	
Бета-цифлутрин, с содержанием основного вещества 98,7 % (Байер, Германия).	

4.2. Реактивы

Ацетон, квалификации чда	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная или деионизованная	ГОСТ 6709—72
н-Гексан, квалификации хч	ТУ 6-09-3375-78
Метилен хлористый (дихлорметан), квалификации хч	ГОСТ 12794—80
Натрий сернокислый, безводный, квалификации хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, квалификации хч	ГОСТ 4233—77
Этиловый эфир уксусной кислоты, квалификации ч	ГОСТ 22300—76

4.3. Вспомогательные устройства, материалы

Азот газообразный (баллон), квалификации осч	ГОСТ 9293—74
Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Ванна ультразвуковая, модель D-50, Branson Instr. Co. (США)	
Воронки химические для фильтрования, стеклянные	ГОСТ 8613—75
Воронки делительные вместимостью 250 см^3	ГОСТ 25336—82

Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Гомогенизатор Omni-mixer (Sorvall,США) или аналогичный	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая ZB-1 (типа SE-30), длина 25 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,5 мкм, фирма «Phenomenex» (США) или аналогичная	
Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 25 см, внутренним диаметром 8—10 мм	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М, или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы «Buchi» (Швейцария)	ТУ 25-11-917—76
Стаканы химические вместимостью 100 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Фильтры бумажные «красная лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Флоризил для колоночной хроматографии с размером частиц 60—80 меш (Мерк, Германия).	

Примечание: Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже приведенных в разделе 4.

5. Требования безопасности

5.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007—76, ГОСТ 12.1.005—88.

5.2. При проведении анализов горючих и вредных веществ соблюдают требования противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и должны быть в наличии средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—90.

5.3. При выполнении измерений с использованием хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5.4. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.51313—03 и ГН 2.2.5.2308—07.

6. Требования к квалификации операторов

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

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

7. Условия измерений

7.1. При выполнении измерений соблюдают следующие условия

Процессы приготовления растворов и подготовку проб к анализу проводят в следующих условиях:

- температура воздуха (20 ± 5) °С,
- атмосферное давление (84—106) кПа
- относительная влажность воздуха не более 80 %.

7.2. Условия хроматографического анализа

Температура термостата колонки программированная: от 150 °С (2 мин) со скоростью 25°/мин до 260 °С (0 мин); со скоростью 5°/мин до 275 °С (15 мин).

Температура испарителя – 270 °С, детектора – 320 °С.

Расход газов: газа-носителя (азот) – 2,1 $см^3$/мин; поддувочного газа через детектор – 25 $см^3$/мин

Деление потока: 1 : 1,8

Время удерживания Бета-цифлутрина: 13 мин 30 с. (± 2) %

Объем вводимой пробы: 1 $мм^3$

Минимально детектируемое количество Бета-цифлутрина: 0,01 нг

Линейный диапазон детектирования: (0,01—0,25) нг.

8. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей, приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, градуировка хроматографа, подготовка колонки с флоризилом.

8.1. Очистка органических растворителей

8.1.1. Очистка н-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до прекращения окрашивания последней в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

8.1.2. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над перманганатом калия и поташом (на 1 $дм^3$ ацетона 10 г $КМпО_4$ и 2 г $К_2СО_3$).

8.1.3. Очистка этилацетата

Приготовление водного раствора карбоната натрия с массовой долей 5 %

Для этого навеску (2,5 ± 0,1) г карбоната натрия в конической колбе растворяют в (200—250) $см^3$дистиллированной воды, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора – 1 неделя.

Этилацетат промывают последовательно водным раствором карбоната натрия с массовой долей 5 %, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют.

8.1.4. Очистка флоризила

Флоризил встряхивают с двойным объемом очищенного ацетона и затем фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Сорбент на фильтре промывают 1,5 объемом ацетона и затем высушивают при температуре 130 °С в течение 3 часов.

8.2. Подготовка колонки с флоризилом для очистки экстракта

В нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 8—10 мм помещают тампон из стекловаты и затем в нее выливают суспензию 5 г флоризила в 10 $см^3$ гексана. Дают растворителю стечь до верхнего слоя сорбента и помещают на него слой безводного сернокислого натрия высотой 1 см. Колонку промывают 15 $см^3$ гексана, после чего она готова к работе.

8.3. Определение объёма элюента, необходимого для полного вымывания Бета-цифлутрина из колонки с флоризилом

При отработке методики или поступлении новой партии флоризила проводят определение объёма элюента, необходимого для полного вымывания Бета-цифлутрина из колонки с флоризилом.

В стакан вместимостью 50 $см^3$ помещают 1 $см^3$ градуировочного раствора Бета-цифлутрина в гексане с массовой концентрацией 1 $мкг/см^3$, добавляют 3 $см^3$ гексана, перемешивают содержимое и наносят на колонку с флоризилом, подготовленную по 8.2. Промывают колонку 30 $см^3$ гексана и 10 $см^3$ смеси гексан-этилацетат (9 : 1, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Затем через колонку пропускают 30 $см^3$ смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему), отбирая последовательно по 5 $см^3$ элюата. Каждую фракцию выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре 40 °С досуха, остатки растворяют в 1 $см^3$ этилацетата, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, а затем хроматографируют. Условия хромтографирования – в соответствии с 7.2.

По результатам обнаружения Бета-цифлутрина в каждой из фракций определяют объем смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему), необходимый для полного вымывания инсектицида с колонки.

8.4. Подготовка и кондиционирование хроматографической колонки

Капиллярную кварцевую колонку ZB-1 (типа SE-30) устанавливают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют при температуре 280 °С и скорости газа-носителя 2 $см^3$/мин в течение 8—10 часов.

8.5. Приготовление градуировочных растворов

8.5.1. Приготовление исходного раствора Бета-цифлутрина для градуировки с массовой концентрацией 100 $мкг/см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают (0,010 ± 0,0002) г Бета-цифлутрина, растворяют в (40—50) $см^3$ гексана, доводят объем раствора этим же растворителем до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре не выше (–18) °С. Срок хранения не более 3-х месяцев.

8.5.2. Приготовление градуировочного раствора Бета-цифлутрина с массовой концентрацией 1 мкг/см^3 (раствор № 1)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного градуировочного раствора Бета-цифлутрина с массовой концентрацией 100 мкг/см^3, разбавляют гексаном до метки. Этот раствор используют для приготовления градуировочных растворов №№ 2—5.

Для приготовления проб ботвы и корнеплодов с внесением при оценке полноты извлечения Бета-цифлутрина из исследуемых образцов используют ацетоновый раствор инсектицида с концентрацией 1 мкг/см^3.

Градуировочный раствор № 1 и ацетоновый раствор Бета-цифлутрина хранят в морозильной камере при температуре не выше (–18) °С. Срок хранения не более 1 месяца.

8.5.3. Приготовление градуировочных растворов Бета-цифлутрина с массовой концентрацией (0,01—0,1) мкг/см^3 (растворы №№2—5)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^{3}помещают 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 градуировочного раствора № 1 Бета-цифлутрина с массовой концентрацией 1 мкг/см^3, доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают растворы №№ 2—5 с массовой концентрацией инсектицида 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 мкг/см^3, соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед использованием.

8.6. Градуировка хроматографа

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ*с) от массовой концентрации Бета-цифлутрина в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной градуировки по 4-м градуировочным растворам (8.5.3).

В испаритель (инжектор) хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют при условиях 7.2. Каждый раствор хроматографируют дважды. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать предела повторяемости r.

По полученным данным строят градуировочную характеристику.

8.7. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировки проводят не реже 1 раза в три месяца, а также при смене реактивов или изменении условий анализа.

Для контроля стабильности используют вновь приготовленные градуировочные растворы с массовой концентрацией исследуемого веще-

ства в начале, середине и в конце диапазона измерений, которые анализируют в точном соответствии с методикой.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждого контрольного образца выполняется условие (1)

$$\frac{\left|S_{изм} - S_{гр}\right|}{S_{гр}} \cdot 100 \le K_{гр}, \text{ где} \qquad (1)$$

$S_{изм}$, $S_{гр}$ – значение площади пика Бета-цифлутрина в образце для контроля, измеренное и найденное по градуировочной характеристике соответственно, усл. ед.;

$K_{гр}$ – норматив контроля, $K_{гр} = 0{,}5 \cdot \delta$, где

$\pm\delta$ – границы относительной погрешности, %, (табл. 1).

Если условие стабильности не выполняется только для одного образца, то повторно анализируют этот образец для исключения результата, содержащего грубую ошибку.

Если градуировка нестабильна, выясняют причины нестабильности и повторяют контроль стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировки прибор градуируют заново.

9. Отбор, подготовка и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051—79 от 21.08.79 г.) и правилами, определенными ГОСТ 17421—82 «Свекла сахарная для промышленной переработки. Требования при заготовках».

Пробы ботвы и корнеплодов сахарной свеклы хранят в холодильнике при температуре (0—4) °С не более суток; для длительного хранения пробы замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильнике при температуре (–18)°С до анализа. Перед проведением анализа ботву и корнеплоды измельчают ножницами, ножом или с помощью терки.

9.1. Экстракция Бета-цифлутрина

Приготовление водного раствора ацетона с объемной долей 70 %

350 см^3 ацетона, измеренного мерным цилиндром вместимостью 500 см^3, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора – 1 неделя.

Навеску измельченного растительного материала (ботва – 20 г, корнеплоды – 25 г) помещают в стакан гомогенизатора вместимостью 500 см^3, приливают 100 см^3 водного раствора ацетона с объемной долей 70 % и гомогенизируют 3 мин при 10 000 об/мин. Гомогенат фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу вместимостью 250 см^3. Осадок на фильтре промывают 50 см^3 раствором водного ацетона с объемной долей 70 %. Экстракт и промывную жидкость переносят в химический стакан, перемешивают, измеряют объем раствора и 1/5 часть экстракта корнеплодов (эквивалентна 5 г образца) и 1/10 часть экстракта ботвы (эквивалентна 2 г образца) переносят в делительные воронки вместимостью 100 см^3. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Приготовление насыщенного раствора хлорида натрия

В коническую колбу вместимостью 200 см^3 вносят навеску хлорида натрия (50 ± 2) г хлорида натрия, приливают (100 ± 2)см^3 дистиллированной воды, перемешивают в течение 5 мин, полученный раствор фильтруют. Фильтрат является насыщенным раствором хлорида натрия. Срок годности раствора – 1 неделя.

К экстракту, полученному по 9.1 и помещенному в делительную воронку, прибавляют 15 см^3 насыщенного раствора хлорида натрия и перемешивают. В воронку вносят 30 см^3 гексана, интенсивно встряхивают в течение 2-х минут. После разделения фаз верхний органический слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3. Экстракцию водной фазы повторяют еще два раза, используя 30 и 20 см^3 гексана. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой безводного сульфата натрия, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 30 °С и подвергают дополнительной очистке на колонке с флоризилом по 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с флоризилом

Сухой остаток в круглодонной колбе, полученный по 9.2, растворяют в 3 см^3 гексана, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и рас-

твор наносят на колонку с флоризилом, подготовленную по 8.2. Колбу обмывают 5 см^3 гексана, который также наносят на колонку. Промывают колонку 25 см^3 гексана и 10 см^3 смеси гексан-этилацетат (9 : 1, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Бета-цифлутрин элюируют с колонки 20 см^3 смеси гексан-этилацетат (85 : 15, по объему), собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3. Раствор упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 40 °С. Сухой остаток экстракта растворяют в 10 см^3 гексана и анализируют на содержание Бета-цифлутрина по 10.

Полнота извлечения Бета-цифлутрина при проведении всех операций подготовки пробы не менее 85 %.

10. Выполнение измерений

10.1. В инжектор хроматографа вводят 1 мм^3 очищенного экстракта анализируемой пробы (9.1—9.3), анализируют при условиях (7.2) и регистрируют хроматограмму. Каждый экстракт хроматографируют дважды.

10.2. Для каждого образца ботвы и корнеплодов повторяют операции по (9.1—9.3), 10.1.

11. Обработка результатов измерений

11.1. Для обработки результатов хроматографического анализа используют программу сбора и обработки хроматографической информации «Хроматэк Аналитик», версия 1.20.

Альтернативная обработка результатов.

По градуировочной характеристике находят значение массовой концентрации Бета-цифлутрина в экстрактах, С, мкг/см^3.

Массовую долю Бета-цифлутрина X, *млн*$^{-1}$, в ботве, корнеплодах свеклы рассчитывают по формуле (2)

$$X = \frac{C \cdot V_{экстр}}{0{,}85 \cdot m}, \text{ где} \qquad (2)$$

C – значение массовой концентрации Бета-цифлутрина в экстракте, мкг/см^3;

$V_{экстр}$ – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

m – масса анализируемой части образца, соответствующая доле экстракта, использованной для очистки на колонке с флоризилом и последующего хроматографического определения, г;

0,85 – коэффициент извлечения Бета-цифлутрина, учитывающий все процедуры подготовки пробы.

11.2. За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (3)

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

X_1, X_2 – результаты параллельных определений массовой доли Бета-цифлутрина, млн$^{-1}$;

r – значение предела повторяемости, % (табл. 1).

Если условие (3) не выполняется, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

11.3. Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\overline{X} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{X} \text{ , при P = 0,95, где}$$

$\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми по 11.2, млн$^{-1}$.

± δ – границы относительной погрешности измерений, % (табл. 1).

В случае, если полученный результат измерений ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись в журнале:

«массовая доля Бета-цифлутрина в ботве менее 0,05 млн$^{-1}$ (более 0,5 млн$^{-1}$)»;

«массовая доля Бета-цифлутрина в корнеплодах менее 0,02 млн$^{-1}$ (более 0,2 млн$^{-1}$)»;

Экстракты, при хроматографировании которых получают аналитический сигнал Бета-цифлутрина, превышающий аналитический сигнал, получаемый при хроматографировании градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,1 мкг/см^3, разбавляют, но не более чем в 10 раз, и анализируют в соответствии с данной методикой. При расчёте содержания Бета-цифлутрина учитывают разбавление.

12. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

12.1. Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

б) при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий и инспекционного контроля).

12.2 Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости каждая лаборатория использует пробы, оставленные на хранение.

12.3 Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле (4)

$$\frac{2 \cdot \left| C_{cp1} - C_{cp2} \right| \cdot 100}{(C_{cp1} + C_{cp2})} \leq CD_{0,95}, \text{ где} \qquad (4)$$

C_{cp1}, C_{cp2} – средние значения массовой доли, полученные в первой и второй лабораториях, млн$^{-1}$.

$CD_{0,95}$ – значение критической разности, % (табл. 1).

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата измерений, проводимых двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их среднеарифметическое значение. Если критическая разность превышена, то выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (5.3.3).

При разногласиях руководствуются ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (5.3.4).

13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 («Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений»), используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости по 6.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002

и показателя правильности по 6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

14. Разработчики

Дубовая Л. В., науч. сотр., Макеев А. М., зав. лаб., канд. биол. наук.

ГНУ ВНИИ фитопатологии, 143050, Московская обл., п/о Большие Вяземы.

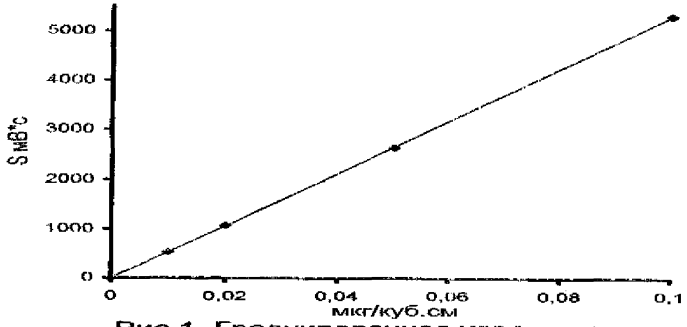


Рис.1. Градуировочная характеристика, выражающая зависимость площади хроматографического пика от концентрации бета-цифлутрина в растворе

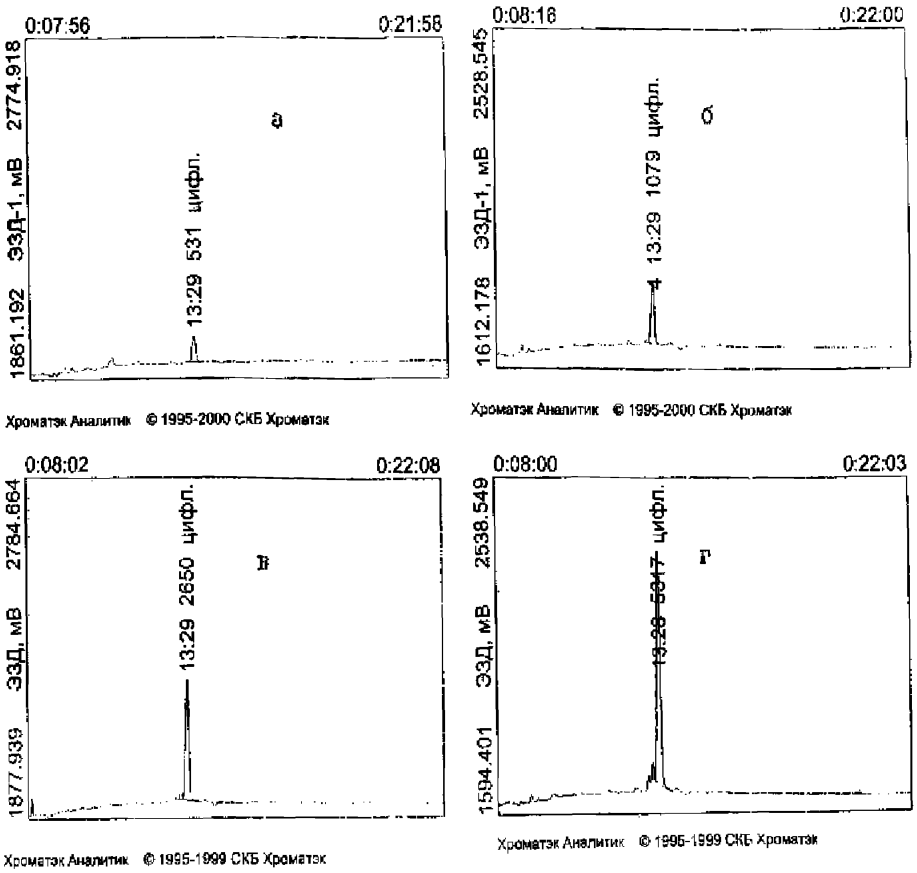


Рис. 2 Хроматограммы стандартных растворов бета-цифлутрина

а – стандартный раствор бета-цифлутрина 0,01 мкг/см^3

б – стандартный раствор бета-цифлутрина 0,02 мкг/см^3

в – стандартный раствор бета-цифлутрина 0,05 мкг/см^3

г – стандартный раствор бета-цифлутрина 0,1 мкг/см^3

Газовый хроматограф «Кристалл 2000М» с ЭЗД; колонка капиллярная ZB-1 (типа SE-30), 25м х 0,32 мм х 0,5 мкм. Т. колонки (программа: 150^{0}С - 2 мин.; со скоростью 25^0/мин до 260^{0}С – 0 мин.; со скоростью 5^0/мин до 275^{0}С – 15 мин.), объем вводимой пробы 1 мкл.

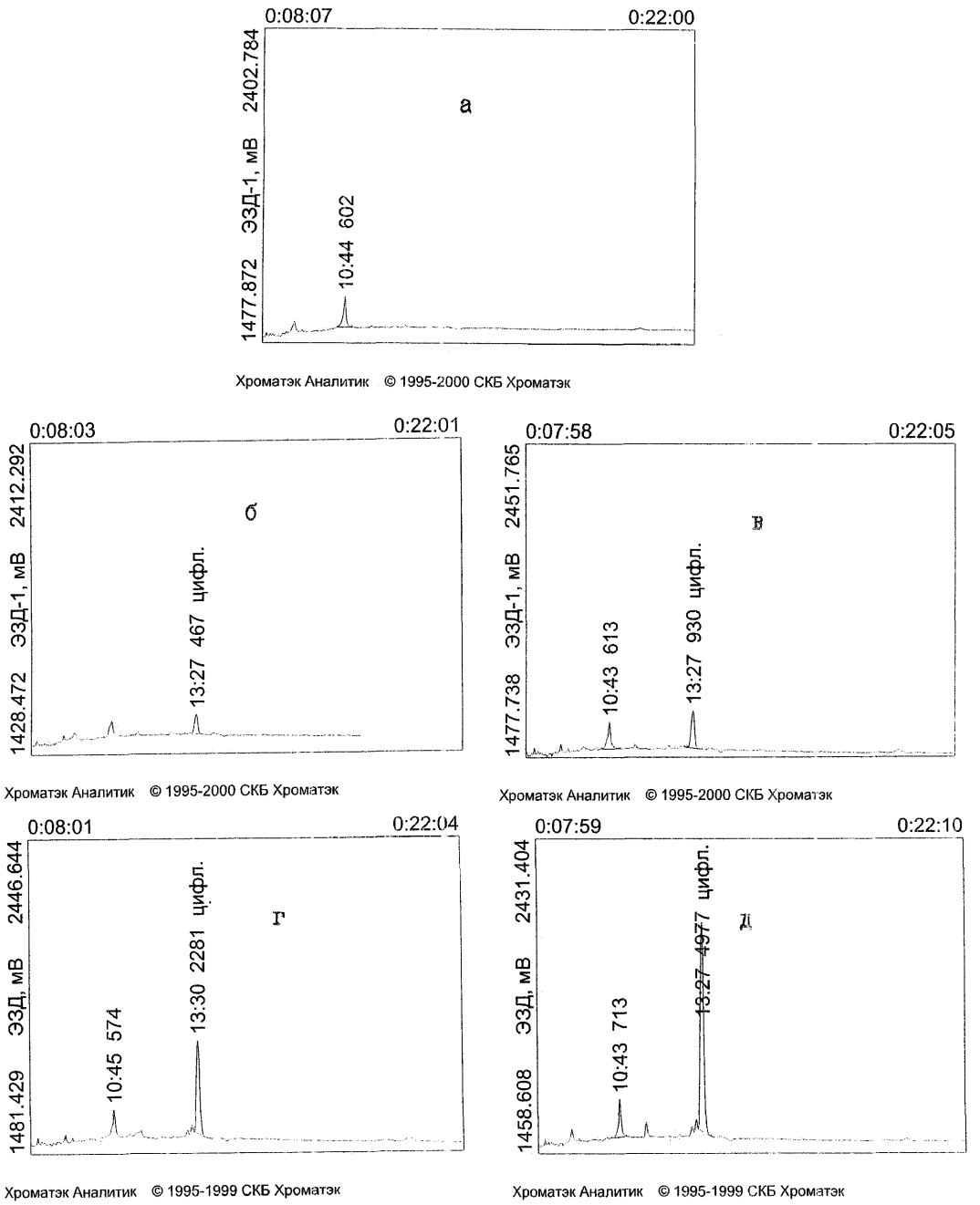


Рис. 3 Хроматограммы экстрактов проб ботвы сахарной свеклы
а – контрольная проба ботвы
б – ботва с добавлением бета-цифлутрина 0,05 мг/кг
в – ботва с добавлением бета-цифлутрина 0,10 мг/кг
г – ботва с добавлением бета-цифлутрина 0,25 мг/кг
д – ботва с добавлением бета цифлутрина 0,50 мг/кг
Условия хроматографирования как на рис.2.

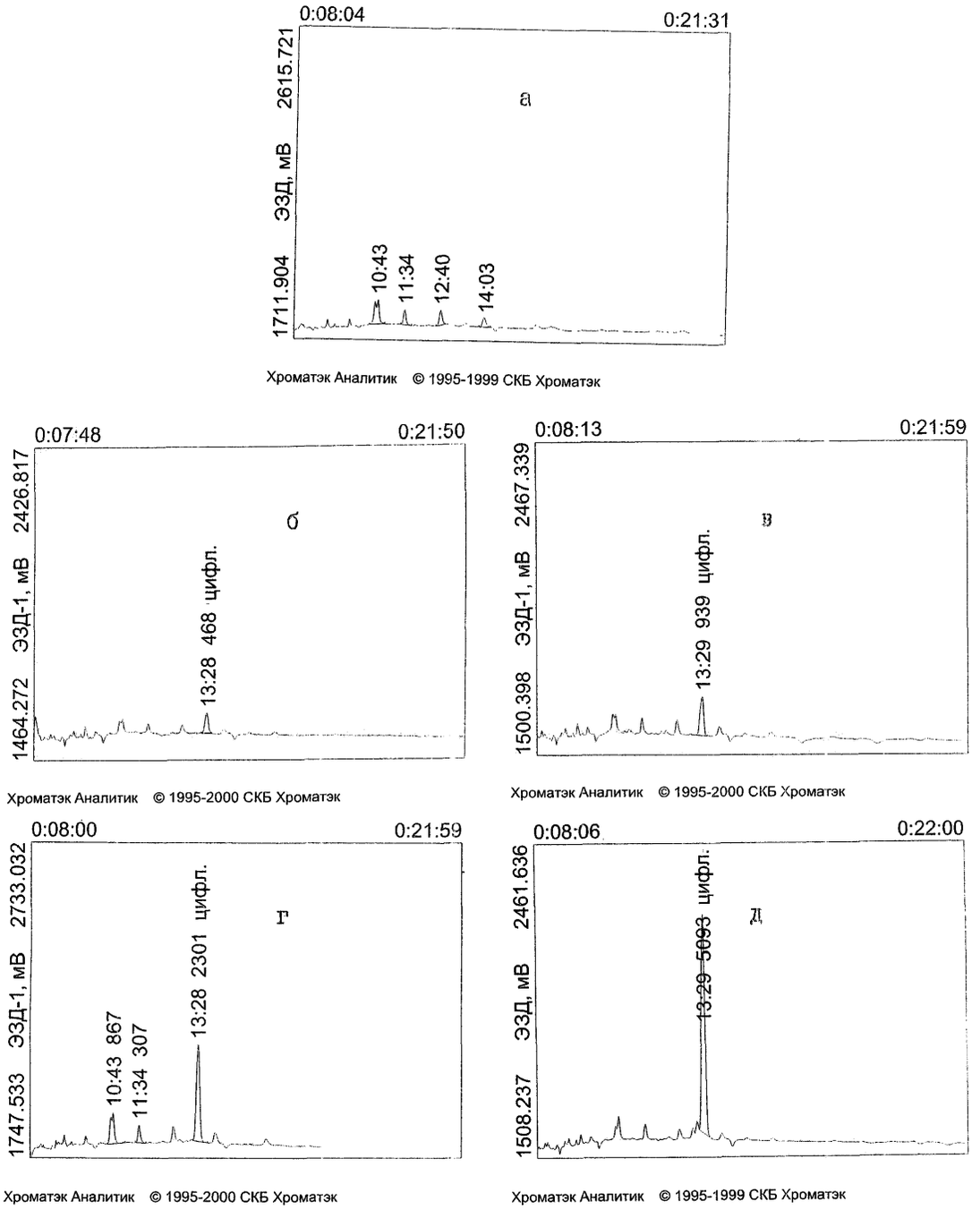


Рис. 4 Хроматограммы экстрактов проб корнеплодов сахарной свеклы
а – контрольная проба корнеплодов
б – корнеплоды с добавлением бета-цифлутрина 0,02 мг/кг
в – корнеплоды с добавлением бета-цифлутрина 0,04 мг/кг
г – корнеплоды с добавлением бета-цифлутрина 0,10 мг/кг
д – корнеплоды с добавлением бета цифлутрина 0,20 мг/кг
Условия хроматографирования как на рис.2.

gost.e-ecolog.ru