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 Флурохлоридона в почве, семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2593—10

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств флурохлоридона в почве, семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2010 г.—17 с.

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научным консультационным центром «Агроэкология пестидов и агрохимикатов» Минсельхоза России (профессор, канд. с-х. наук В. А. Калинин, профессор, канд. с-х. наук Т. С. Калинина).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 3 от 03.12.2009 г.)

3.Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 26 марта 2010 г.

4.Введены в действие с 26 марта 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
26 марта 2010 г.
Дата введения: 26 марта 2010 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

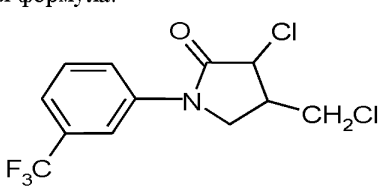
Определение остаточных количеств Флурохлоридона в почве, семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2593—10

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в почве, семенах и масле подсолнечника массовой концентрации Флурохлоридона в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (3RS, 4RS; 3RS, 4SR)-3-хлоро-4-хлорометил-1-(α,α,α-трифторо-*m*-толил)-2-пирролидинон (соотношение стереоизомеров 3 : 1)

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{12}H_{10}Cl_2F_3NO$;
Молекулярная масса: 312,1

Агрегатное состояние: порошок;
Цвет, запах: бежевый, без запаха;

Температура плавления: 40,9 °С (цис-изомер); 69,5 °С (трансизомер);

Летучесть (давление паров): 0,44 мПа (при 25 °С);

Растворимость в воде при 25°С: 35,1 (дистиллированная вода); 20,4 (pH 9) мг/л; в органических растворителях: этаноле – 100, керосине – < 5 г/л при 20 °С; растворим в ацетоне, хлорбензоле и ксилоле.

Коэффициент распределения в системе октанол/вода при 25 °С: Kow logP = 3,36.

Флурохлоридон стабилен к гидролизу при pH 5, 7 и 9 (25 °С); в кислой среде и при повышении температуры разлагается с DT_{50}(при температуре до 60 °С) – 7 дней (pH 4), 18 дней (pH 7). В водной среде он подвергается фотолизу с DT_{50} (при pH 7, 25 °С) – 4,3 дня (цис -/трансизомеры). В почве вещество сохраняется относительно долго с DT_{50} (в лабораторных условиях) до 70 дней.

Краткая токсикологическая характеристика. Флурохлоридон относится к мало опасным веществам по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс – 4000 мг/кг) и острой дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для кроликов > 5000 мг/кг), но к чрезвычайно опасным по ингаляционной токсичности ($ЛС_{50}$ (4 часа) для кроликов >121 мг/м^3). Препарат Рейсер, кэ, 250 г/л отнесен к 3-му классу опасности.

В Российской Федерации для Флурохлоридона установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД – 0,04 мг/кг/сут.

ОДК в почве – 0,03 мг/кг.

ПДК в воде – 0,04 (с.-т.) мг/дм^3.

МДУ в семенах и масле подсолнечника – 0,1 мг/кг.

Флурохлоридон – предвсходовый гербицид, ингибирует синтез каротиноидов, которые препятствуют фотоокислению хлорофилла. В растения проникает через корни, стебли и точки роста. Применяется для борьбы с однолетними двудольными и злаковыми сорняками при возделывании озимой пшеницы, ржи, кукурузы и подсолнечника при нормах расхода 250—750 г д.в./га путем опрыскивания почвы до всходов культуры.

Препарат на основе Флурохлоридона применяется в посевах моркови и посадках картофеля – 2—3 л/га, а также подсолнечника – 3—4 л/га, однократно до всходов культуры.

1. Метрологическая характеристика метода

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности P = 0,95 не превышает значений, приведенных в табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ± δ, % P = 0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Почва	0,01—0,1	50	4	11	13
Семена подсолнечника	0,01—0,1	50	5	14	17
Масло подсолнечника	0,01—0,1	50	6	17	20

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительные интервалы среднего результата для полного диапазона концентраций (n = 20) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Почва	0,01	0,01—0,1	80,8	3,8	± 1,48
Семена подсолнечника	0,01	0,01—0,1	81,7	4,5	± 1,74
Масло подсолнечника	0,01	0,01—0,1	81,7	5,7	± 1,29

2. Метод измерения

Метод основан на определении Флурохлоридона методом капиллярной ГЖХ с использованием детектора по захвату электронов после извлечения его из почвы, семян подсолнечника и гексанового раствора масла ацетонитрилом, переэкстракции в гексан, очистки полученного экстракта от мешающих анализу веществ на концентрирующем патроне Диапак С16 и колонке с Флоризилом.

Идентификацию вещества проводят по времени удерживания путем сравнения с аналитическим стандартом, а количественное определение – методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность обеспечивается путем подбора капиллярной колонки и условий программирования температуры.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Высокоэффективный газовый хроматограф «Кристалл 2000м» с детектором по захвату электронов (ДЭЗ) с пределом детектирования по Линдану 4×10^{-14} г/см^3 и приспособлениями для капиллярной колонки.	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Весы лабораторные технические ВЛТК-500	ГОСТ 24104-2001
Колбы мерные вместимостью 10, 50 и 100 см^3	ГОСТ 1770—74
Микрошприц Гамильтон серия 701, вместимостью 10 мм^3 и погрешностью < 1 %, компания Элсико, кат. № 80100 + 200399	
Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3	ГОСТ 29227—91
Термометр стеклянный, жидкостный ТП-22, цена деления 0,5 °С и диапазоном –30 – +30 °С.	

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Флурохлоридон, CAS 61213-25-0 – аналитический стандарт чистотой не менее 98,0 %

Азот особой чистоты	ГОСТ 9293—74
Ацетонитрил, хч	ТУ 6-09-06-1092—83
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Вода бидистиллированная (бидистиллят), деионизированная или перегнанная над $KMnO_4$,	ГОСТ 6709—72
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
н-Гексан, ч	ТУ 6-09-3375—78
Гелий, очищенный марки «А»	ТУ-51-940—80
Натрий сернокислый (сульфат), безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрия хлорид, хч	ГОСТ 4233—77
Патроны концентрирующие Диапак С16, фирма БиоХимМак	ТУ 4215-002-05451931–94
Флоризил® (Магния силикат, 99 %, CAS 1343-88-0) для колоночной хроматографии, зернение 60/100 меш, фирмы Флюка	

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1»	
Алонж прямой с отводом для вакуума для работы с концентрирующими патронами Диапак	
Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат. №3120-0250, NALGENE	
Вата стеклянная для хроматографии (Glasswool), кат. № 20410, Supelco	
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Воронки делительные на 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный Rotavapor R110 Buchi с водяной баней B-480, фирма Буши	
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100 и 250 $см^3$	ТС ТУ 92-891.029—91
Колбы конические, плоскодонные 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая DB-1701 (14 % цианопропилфенил – 86 % метилсиликон), длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма J&W Scientific	

Насос диафрагменный FT.19 фирмы
KNF Neu Laboport.
Фильтры бумажные «красная лента» ТУ 6-09-2678—77
Центрифуга MPW-350e с набором полипропиленовых банок емкостью 200 $см^3$.

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

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

7.1. Подготовка патрона Диапак С16, для очистки проб семян и масла подсолнечника

Патроны промывают последовательно 10 $см^3$ ацетонитрила и 10 $см^3$ бидистиллированной воды, не допуская высыхания поверхности патрона.

7.2. Проверка хроматографического поведения Флурохлоридона на патронах Диапак С16

В концентратор вносят 1 $см^3$ стандартного раствора Флурохлоридона в ацетоне с концентрацией 0,1 мкг/ $см^3$, выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С. Добавляют в концентратор 1 $см^3$ ацетонитрила и 9 $см^3$ бидистиллированной воды, перемешивают содержимое концентратора, наносят на патрон и пропускают со скоростью не более 2 $см^3$/мин, не допуская высыхания поверхности патрона, смыв отбрасывают. Промывают патрон 20 мл бидистиллированной воды, смыв отбрасывают. Элюируют Флурохлоридон, пропуская через патрон 4—5 порций смеси ацетонитрил: вода – 1 : 1, по 5 $см^3$ каждая, и, собирая их в отдельные концентраторы емкостью 100 $см^3$. Собранные фракции выпаривают досуха. Сухой остаток в концентраторах разводят в 1 $см^3$ ацетона и вводят в хроматограф 1 $мм^3$. После введения проб в хроматограф рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смыва с колонки и необходимый объем элюата.

7.3. Подготовка колонки, заполненной Флоризилом, для очистки проб почвы, семян и масла подсолнечника

На дно пластиковой хроматографической колонки (высота 15 см, диаметр 1,5 см) помещают пробочку из стекловаты и заполняют колонку Флоризилом на высоту 10 см. На слой Флоризила насыпают слой безводного сернокислого натрия толщиной 1,0 см. За день до очистки экстракта колонку промывают последовательно 20 $см^3$ ацетона и 10 $см^3$ гексана, смывы отбрасывают. После промывки колонка готова к работе.

7.4. Проверка хроматографического поведения Флурохлоридона на колонках с Флоризилом

При отработке методики или поступлении новой партии Флоризила проводят изучение поведения Флурохлоридона на колонке. В концентратор вносят 1 $см^3$ стандартного раствора Флурохлоридона в ацетоне с

концентрацией 0,1 мкг/см^3., выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С, добавляют 5 см^3 гексана, растворяют содержимое концентратора и наносят на колонку. Промывают колонку 15 см^3 гексана, смыв отбрасывают. Наносят на колонку 10 см^3 смеси гексан:ацетон – 4 : 1, смыв отбрасывают. Пропускают через колонку 20 см^3 смеси гексан:ацетон – 1 : 1, отбирая последовательно по 5 см^3 элюента. Каждую фракцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С досуха.

Сухой остаток в концентраторах растворяют в 1 см^3 ацетона и вводят в хроматограф 1 мм^3. По результатам обнаружения Флурохлоридона в каждой фракции определяют объем смеси гексан:ацетон-1 : 1, необходимый для полного вымывания Флурохлоридона.

7.5. Приготовление рабочих растворов

7.5.1. Приготовление смесей растворителей для колоночной хроматографии

7.5.1.1. Приготовление смеси ацетонитрил : вода – 1 : 1.

В коническую колбу объемом 250 см^{3}отмеряют мерным цилиндром 100 см^3 бидистиллированной воды и прибавляют в нее 100 см^3 ацетонитрила. Полученную смесь тщательно перемешивают и используют для очистки экстракта на патронах.

7.5.1.2. Приготовление смеси гексан : ацетон – 1 : 1.

В коническую колбу объемом 250 см^{3}отмеряют мерным цилиндром 100 см^3 гексана и прибавляют в нее 100 см^3 ацетона. Полученную смесь тщательно перемешивают и используют для очистки экстракта на колонке с Флоризилом.

7.5.1.3. Приготовление смеси гексан : ацетон – 4 : 1.

В коническую колбу объемом 250 см^{3}отмеряют мерным цилиндром 200 см^3 гексана и прибавляют в нее 50 см^3 ацетона. Полученную смесь тщательно перемешивают и используют для очистки экстракта на колонке с Флоризилом.

7.5.2. Приготовление стандартных растворов

50 мг Флурохлоридона (аналитического стандарта) вносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, растворяют навеску в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор № 1, концентрация 1 мг/см^3). Раствор хранится в холодильнике около 120 суток.

Затем 1,0 см^3 стандартного раствора № 1 с концентрацией 1,0 мг/ см^3 отбирают пипеткой в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом при перемешивании (стандартный раствор № 2 с концентрацией Флурохлоридона 10,0 мкг/ см^3).

Далее 1,0 см^3 стандартного раствора № 2 с концентрацией 10,0 мкг/ см^3 отбирают пипеткой в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом при перемешивании (стандартный раствор № 3 с концентрацией Флурохлоридона 0,1 мкг/ см^3).

Методом последовательного разбавления в мерных колбах раствора № 3 ацетоном готовят рабочие растворы Флурохлоридона с концентрацией 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 мкг/см^3, которые могут храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.6. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводят 1 мм^3 рабочего раствора Флурохлоридона с концентрацией 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 мкг/см^3. Проводят не менее 5 параллельных измерений и находят среднее значение площади хроматографического пика для каждой концентрации.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости площади хроматографического пика в мВ от концентрации Флурохлоридона в растворе в мкг/ см^3. (рис. 1).

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится 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., а также в соответствии с ГОСТ 1743.01—83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 26950—89 «Почвы. Отбор проб», ГОСТ 22391 «Подсолнечник», ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 1129—93 «Масло подсолнечное. ТУ» и ГОСТ 5471—83 «Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб»

Пробы почвы хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0—4 °С в течение суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в морозильной камере при температуре не выше –18 °С в течение 1 года. Допускается высушивание почвы при комнатной температуре в затемненном месте до воздушно-сухой влаж-

ности и последующее хранение в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу не более 6 месяцев.

Семена подсолнечника, подсушенные до стандартной влажности, хранят в тканевых мешочках, в сухом, защищенном от света месте при комнатной температуре не более 6-ти месяцев. Влажные семена замораживают и хранят в морозильной камере при – 14 °С до 2-х лет. Пробы масла подсолнечника хранят в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 10 суток.

9. Выполнение определения

9.1. Почва

9.1.1. Экстракция

Навеску почвы 10 г помещают в центрифужные банки объемом 250 см^3, смачивают 5 см^3 дистиллированной воды, заливают 50 см^3 ацетонитрила и встряхивают в течение 30 мин. По окончании встряхивания пробу центрифугируют 15 минут при скорости 4000 об/мин. Фильтруют экстракт в концентратор емкостью 250 см^3 через воронку с бумажным фильтром. Экстракцию повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 50 см^3 ацетонитрила и, встряхивая смесь в течение 15 мин. Экстракты объединяют в концентраторе. Растворитель выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С досуха.

9.1.2. Очистка экстракта на колонке с Флоризилом.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 5 см^3 гексана и наносят на колонку с Флоризилом, подготовленную как указано в разделе *7.3*. Промывают колонку 15 см^3 гексана, смыв отбрасывают. Наносят на колонку 10 см^3 смеси гексан:ацетон – 4:1, смыв отбрасывают. Пропускают через колонку 10 см^3 смеси гексан:ацетон – 1 : 1, собирая элюат в концентратор емкостью 100 см^3. Содержимое концентратора выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С досуха.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 10 см^3 ацетона и вводят в хроматограф 1 мм^3.

9.2. Семена подсолнечника.

9.2.1. Экстракция и предварительная очистка. Навеску семян подсолнечника 10 г помещают в полипропиленовую банку объемом 250 см^3, смачивают 10 см^3 дистиллированной воды, заливают 50 см^3 ацетонитрила и встряхивают в течение 30 мин. По окончании встряхивания пробу

центрифугируют 15 мин при скорости 4000 об/мин. Фильтруют экстракт в концентратор емкостью 250 см^3 через воронку с бумажным фильтром. Экстракцию повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 50 см^3 ацетонитрила и, встряхивая смесь в течение 15 мин.

Экстракты отфильтровывают через бумажный фильтр в делительную воронку емкостью 250 см^3. К объединенному экстракту добавляют 30 см^3 гексана и встряхивают содержимое делительной воронки. После разделения слоев нижний слой сливают в стаканчик, а гексан отбрасывают. Экстракт из стаканчика возвращают в делительную воронку и промывают тем же объемом гексана еще раз.

Нижний слой сливают в концентратор емкостью 250 см^3. Растворитель выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С досуха **(Выпаривание проводить осторожно, так как возможно вспенивание ацетонитрила!).**

Сухой остаток в концентраторе разводят в 5 см^3 гексана и очищают пробу на колонке с Флоризилом (см. раздел *9.1.2*), а затем на патроне Диапак С16.

9.2.2. Очистка экстракта на патроне Диапак С16.

Сухой остаток после очистки на колонке с Флоризилом в концентраторе разводят в 1 см^3 ацетона, добавляют 9 см^3 дистиллированной воды, перемешивают содержимое, обмывая стенки концентратора, и наносят на патрон, подготовленный, как указано в разделе *7.1.* Промывают патрон 20 см^3 дистиллированной воды, смыв отбрасывают. Пропускают через колонку 15 см^3 смеси ацетонитрил: вода – 1 : 1, собирая элюент в концентратор, и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С досуха.

Сухой остаток разводят в 10 см^3 гексана и вводят в хроматограф 1 мм^3 пробы.

9.3. Масло подсолнечника

9.3.1. Экстракция и предварительная очистка. Навеску масла 5 г помещают в стеклянный стаканчик емкостью 100 см^3 и разводят в 50 см^3 гексана. Содержимое стаканчика переносят в делительную воронку емкостью 250 см^3. Добавляют в воронку 50 см^3 ацетонитрила и встряхивают 2 мин. После разделения фаз нижний ацетонитрильный слой сливают в коническую колбу, а верхний слой оставляют в делительной воронке, приливают туда 50 см^3 ацетонитрила и встряхивают 2 мин. Ацетонитрильный экстракт сливают в ту же колбу. Экстракцию повторяют еще раз тем же объемом новой порции ацетонитрила.

Объединенный ацетонитрильный экстракт переносят в чистую сухую делительную воронку, добавляют туда 20 $см^3$ гексана и промывают ацетонитрил, встряхивая воронку 1—2 мин. После разделения фаз нижний ацетонитрильный слой сливают в стаканчик, а гексан отбрасывают. Ацетонитрильный экстракт возвращают в делительную воронку и промывают еще раз 20 $см^3$ гексана. После разделения фаз ацетонитрил сливают в концентратор емкостью 250 $см^3$ и выпаривают его при температуре не выше 35 °С досуха.

Пробу в концентраторе разводят в 30 $см^3$ гексана, переносят в делительную воронку. Добавляют туда 30 $см^3$ ацетонитрила и проводят переэкстракцию Флурохлоридона в ацетонитрил, встряхивая воронку в течение 2 мин. После разделения фаз нижний слой ацетонитрила сливают в концентратор. Повторяют переэкстракцию еще два раза тем же объемом ацетонитрила. Объединенный экстракт выпаривают при температуре не выше 35 °С досуха.

Сухой остаток в концентраторе разводят в 5 $см^3$ гексана и очищают пробу на колонке с Флоризилом (см. раздел *9.1.2*), а затем на патроне Диапак С16 (см. раздел *9.2.2*).

Сухой остаток разводят в 5 $см^3$ гексана и вводят в хроматограф 1 $мм^3$ пробы.

9.4. Условия хроматографирования

Хроматограф «Кристалл 2000м» с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов ^{63}Ni с пределом детектирования по Линдану не выше 4×10^{-14} или другой с аналогичными характеристиками.

Капиллярная кварцевая колонка DB-1701 (14 % цианопропилфенил – 86 % метилсиликон), длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура термостата колонки программированная: начальная температура – 170 °С, выдержка – 4 мин; нагрев колонки по 10 °С/мин, до 220 °С; выдержка 5 мин.

Продувка детектора после анализа азотом – 65 $см^3$/мин в течение 3 мин. Нагрев колонки до 280 °С.

Температура испарителя – 250 °С, детектора – 340 °С.

Регулятор расхода гелия – РРГ-11; режим – Split less.

Газ 1 – гелий, линейная скорость – 23 см/сек, давление на входе – 32,11 кПа.

Газ 2 – гелий (продувка испарителя), расход – 1,0 $см^3$/мин; сброс 1 : 50.

Газ 3 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 45 $см^3$/мин.

Абсолютное время удерживания Флурохлоридона – 11 мин 02 сек. – 11 мин 09 сек.

Минимально детектируемое количество Флурохлоридона в анализируемом объеме – 0,01 нг

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,01—0,2 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю площадь пика.

Образцы, дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией Флурохлоридона 0,2 мкг/$см^3$ соответственно, разбавляют.

Количественное определение Флурохлоридона проводят по методу абсолютной калибровки посредством сравнения с хроматограммами стандартных растворов Флурохлоридона с концентрацией 0,01—0,2 мкг/$см^3$.

10. Обработка результатов анализа

Для определения содержания Флурохлоридона в пробах методом ГЖХ используют следующую формулу:

$$X = \frac{Sпр \cdot A \cdot V}{100 \cdot Sст \cdot m} \times P \text{, где}$$

X – содержание Флурохлоридона в пробе, мг/кг;

Scm – площадь пика стандарта, мВ;

Snp - площадь пика образца, мВ;

A – концентрация стандартного раствора, мкг/ $см^3$;

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

m – масса анализируемого образца, г;

P – содержание Флурохлоридона в аналитическом стандарте, %.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2{,}8\ \sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела

повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta \cdot \overline{X} /100,$$

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

В случае если содержание компонента ниже нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

*«содержание вещества в пробе менее 0,01мг/кг»**

** – 0,01 мг/кг – предел обнаружения.*

13. Контроль качества результатов измерения

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:

$$C_д = \Delta_{л,\overline{X}} + \Delta_{л,\overline{X'}}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{л,\overline{X}} (\pm \Delta_{л,\overline{X'}})$ – 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:

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta \cdot \overline{X}/100,$$

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

Результат контроля процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = \overline{X'} - \overline{X} - C_д,$$ 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 и концентрация добавки, соответственно, 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:

$$|К_к| \le К, \qquad (2)$$

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)

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

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

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

gost.e-ecolog.ru