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

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

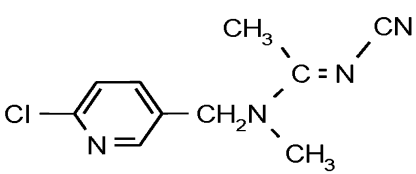
Определение остаточных количеств ацетамиприда в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2691—10

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовых концентраций ацетамиприда в семенах и масле рапса в диапазоне 0,01 – 0,1 мг/кг.

Ацетамиприд

(*E*)-N^1-[(6-хлор-3-пиридил)метил]-N^2-циано-N^1-метилацетамиприд (IUPAC)



$C_{10}H_{11}ClN_4$
Мол. масса 222,7

Бесцветное кристаллическое вещество. Температура плавления: 98,9 °С. Давление паров при 25 °С < 1×10^{-3} мПа. Коэффициент распределения н-октанол-вода K_{OW} logP = 0,80 (25 °С). Хорошо растворим в ацетоне, метаноле, этаноле, дихлорметане, хлороформе, ацетонитриле и

тетрагидрофуране, растворимость в н-гексане – 6,5 мг/дм^3. Растворимость в воде при 25 °С – 4,25 г/дм^3. Стабилен в буферных растворах при pH 4, 5, 7, медленно разлагается при pH 9. Устойчив к воздействию солнечного света. Является слабым основанием, pKa – 0,7.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 217 мг/кг (самцы), 146 мг/кг (самки); острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс > 290 мг/м^3(4 часа).

Область применения препарата

Ацетамиприд – инсектицид системного, контактного и кишечного действия из группы неоникотиноидов, эффективно подавляет развитие тли, белокрылки, клопов, трипсов и жесткокрылых в посевах многих культур, особенно овощных и плодовых.

ВМДУ ацетамипида в семенах и масле рапса – 0,01 мг/кг.

1. Метрологические характеристики

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

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ±δ, % P = 0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Семена рапса	от 0,01 до 0,1	50	5,0	14	17
Масло рапса	от 0,01 до 0,1	50	5,8	16	19

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

Таблица 2

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций мг/кг	Полнота извлечения вещества, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Семена рапса	0,01	0,01—0,1	76,3 %	4,3	2,4
Масло рапса	0,01	0,01—0,1	80,0 %	4,8	2,7

2. Метод измерений

Методика основана на определении вещества с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором после экстракции из анализируемых проб семян и масла ацетонитрилом, последовательной очистки экстрактов, перераспределением в системе несмешивающихся растворителей, на колонке с силикагелем, затем окислением и вновь перераспределением между несмешивающимися фазами.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны, фирмы «Waters»	Номер Госреестра 15311-08
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности +/- 0,005 г	ГОСТ 24104—2001
Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ 7328—2001
Микропипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,2 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91

Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой вместимостью 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 250, 500 и 1000 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Ацетамиприд, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,0 % (CAS No. 135410-20-7, GAB code 20061236, Lot number 50114), аттестованное значение погрешности ± 1,0 %	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14-2167—84
Вода деионизованная	ГОСТ 6709—72
н-Гексан, для ВЭЖХ	ТУ 6-09-06-657—84
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), прокаленный хч	ГОСТ 4221—76
Калий марганцовокислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, насыщенный водный раствор, хч	ГОСТ 450—77
Кислота серная концентрированная, хч	ГОСТ 4204—77
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794—80
Натрий сернокислый (сульфат натрия), безводный, хч	ГОСТ 4166—78
Натрий углекислый (карбонат натрия), 5 % водный раствор хч	ГОСТ 83—79
Пропанол-2 (изопропиловый спирт, изопропанол), хч	ТУ 6-09-4522—77
Силикагель для колоночной хроматографии КСК, измельченный и рассеянный, 0,1—0,25 мм	ГОСТ 3956—76
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора)	ТУ 6-09-4173—85
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), хч	ГОСТ 22300—76

Допускается использование реактивов иных производителей с более высокой квалификацией, не требующих выполнения п. 7. 1 (очистка растворителей).

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	
Бумага индикаторная универсальная pH 1-10	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
Воронка делительная вместимостью 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Воронки конусные диаметром 30—37 и 60 мм	ГОСТ 25336—82
Гомогенизатор	
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082–2003
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы конические (плоскодонные) вместимостью 100, 250, 400—500 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 150, 250 и 1000 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колонка стеклянная для препаративной хроматографии, длиной 25 см, внутренним диаметром 10—12 мм	
Мельница лабораторная электическая	
Мембранные фильтры микропористые, марки ММК, капроновые, диаметром 50 мм, размер пор 0,45 мкм	ТУ 9471-002-10471723–2003
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Стаканы химические, вместимостью 100, 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Ректификационная колонна с числом теоретических колонок 30	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	ГОСТ 25336—82

Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Zorbax SB C8, зернением 5 мкм
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 мм^3
Центрифуга

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 электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—79, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостной 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 жидкостном 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 жидкостном 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, растворов внесения, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка препаративной колонки для очистки экстрактов, проверка хроматографического поведения вещества на ней.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Ацетонитрил

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.1.2. н-Гексан

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.1.3. Хлористый метилен и этилацетат

Каждый растворитель промывают последовательно 5 %-ным водным раствором углекислого натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным углекислым калием и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Приготовление 4 N раствора серной кислоты

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ помещают 200—300 $см^3$ деионизованной воды, вносят 56 $см^3$ концентрированной серной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление 0,1 % раствора марганцовокислого калия

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ помещают 0,5 г марганцовокислого калия, доводят водой до метки, перемешивают.

7.4. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 300 $см^3$ ацетонитрила, вносят 700 $см^3$ деионизованной воды, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр.

7.5. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.4) при скорости подачи растворителя 1 $см^3$/мин не менее 2-х часов до установления стабильной базовой линии.

7.6. Приготовление градуировочных растворов

7.6.1. Исходный раствор ацетамиприда для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г ацетамиприда, растворяют в 50—70 см^3 ацетонитрила, доводят до метки этим же растворителем, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

Градуировочные растворы № 1—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.6.2. Растворы № 1 ацетамиприда для градуировки (концентрация 5 мкг/см^3).

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,5 см^3 исходного раствора ацетамиприда с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.6.1), доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике не более месяца.

7.6.3. Рабочие растворы №№ 2—5 ацетамиприда для градуировки (концентрация 0,05—0,5 мкг/см^3).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0, 2,0, 5,0 и 10 см^3 раствора № 1 ацетамиприда с концентрацией 5 мкг/см^3 (п. 7.6.2), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.4 тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией ацетамиприда 0,05, 0,1, 0,25 и 0,5 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике не более 5-ти дней.

7.7. Приготовление растворов внесения для оценки полноты извлечения ацетамиприда из образцов

7.7.1. Исходный раствор (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г ацетамиприда, растворяют в 50—70 см^3 изопропилового спирта, доводят им же до метки, тщательно перемешивают.

7.7.2. Основной раствор ацетамиприда для внесения (концентрация 10 мкг/см^3).

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10,0 см^3 исходного раствора ацетамиприда с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.7.1), доводят до метки изопропанолом, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике не более месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

7.8. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площадей пиков (мкВ*сек) от концентрации ацетамиприда в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2—5.

В инжектор хроматографа вводят 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

Устанавливают площади пиков (в мкВ*сек) ацетамиприда.

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

7.9. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстрактов

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 10—12 мм уплотняют тампоном из стекловаты, выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 5 г силикагеля в 30 см^3 смеси гексан-этилацетат (1 : 1, по объему). Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента. Колонку последовательно промывают смесями гексан-этилацетат в объемном соотношении 1 : 9, затем 1 : 3, порциями по 30 см^3, скорость прохождения растворителя 1—2 капли в секунду. Колонка готова к работе.

7.10. Проверка хроматографического поведения ацетамиприда на колонке с силикагелем

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,2 см^3 раствора № 1 ацетамиприда с концентрацией 5 мкг/см^3 (п. 7.6.2), упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 5 см^3 смеси гексан-этилацетат (1 : 3, по объему), помещая на ультразвуковую баню на 30—40 сек, и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.9. Колбу обмывают дважды этой же смесью растворителей, порциями по 5 см^3, которые также наносят на колонку. Скорость прохождения растворителя через колонку – 1—2 капли в сек. Промывают колонку 90 см^3 смеси гексан-этилацетат (1 : 3, по объему), элюаты отбрасывают.

Затем колонку промывают 100 см^3 смеси гексан-этилацетат (1 : 9, по объему) со скоростью 1—2 капли в сек. Фракционно (по 10 см^3) от-

бирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 2 $см^3$ подвижной фазы для ВЭЖХ, анализируют содержание ацетамиприда по п. 9.3.1.

Фракции, содержащие ацетамиприд, объединяют и вновь анализируют.

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

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

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТами 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», 10583—76 «Рапс. Требования при заготовках и поставках», 52062—2003 «Масло растительное. Правила приемки и методы отбора проб», 8988—2002 «Масло рапсовое. Технические условия», «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (№ 2051—79 от 21.08.79).

Семена подсушивают в темноте до постоянного веса и хранят в тканевых мешочках в сухом, защищенном от света месте при комнатной температуре не более 6-ти месяцев. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С.

Пробы масла (помещенные в стеклянные флаконы) хранят в холодильнике в темноте.

Перед анализом образцы семян измельчают.

9. Выполнение определения

9.1. Семена рапса

9.1.1. Экстракция

Образец измельченных семян массой 10 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, вносят 50 $см^3$ ацетонитрила и помещают на встряхиватель на 1 час. Полученный экстракт (надосадочная жидкость) фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через бумажный фильтр «красная лента». Осадок возвращают в коническую колбу и повторяют экстракцию дополнительной порцией ацетонитрила объемом 30 $см^3$, выдерживая на встряхивателе 20 мин. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера с по-

мощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через бумажный фильтр «красная лента», осадок на фильтре промывают 10 см^3 ацетонитрила. Объединенный отфильтрованный экстракт подвергают очистке по п. 9.1.2.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Объединенный отфильтрованный экстракт, полученный по п. 9.1.1 или 9.2.1, переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3, добавляют 30 см^3 гексана (насыщенного ацетонитрилом), интенсивно встряхивают делительную воронку в течение 2-х мин. После полного разделения фаз нижний ацетонитрильный слой отделяют, перенося в коническую колбу. Верхний гексановый слой отбрасывают. Ацетонитрильную фазу вновь переносят в делительную воронку и повторяют операцию промывки, используя 25 см^3 гексана (насыщенного ацетонитрилом). Ацетонитрильный раствор переносят в круглодонную колбу вместимостью 150 см^3, упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С и подвергают очистке на колонке с силикагелем по п. 9.1.3.

9.1.3. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

Остаток, полученный по п. 9.1.2, находящийся в круглодонной колбе, растворяют в 5 см^3 смеси гексан-этилацетат (1 : 3, по объему), помещая на ультразвуковую баню на 1 мин. Затем раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.9. Колбу обмывают дважды смесью гексан-этилацетат (1 : 3, по объему) порциями по 5 см^3, которые также наносят на колонку. Скорость прохождения растворителя через колонку – 1—2 капли в сек. Промывают колонку 90 см^3 смеси гексан-этилацетат (1 : 3, по объему), элюат отбрасывают.

Ацетамиприд элюируют с колонки 100 см^3 смеси гексан-этилацетат (1 : 9, по объему) со скоростью 1—2 капли в сек, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 250 см^3, раствор упаривают досуха при температуре не выше 35 °С, подвергают очистке окислением и перераспределением в системе несмешивающихся растворителей по п. 9.1.4.

9.1.4. Очистка экстракта окислением и перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Остаток в колбе, полученный после упаривания по п. 9.1.3 растворяют в 10 см^3 ацетонитрила, переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3, вносят в воронку 30 см^3 деионизованной воды, предварительно ополоснув ими колбу, где находилась проба, колбу дополни-

тельно обмывают 20 см^3 воды, которую также переносят в воронку. Вносят в воронку 10 см^3 4 N раствора серной кислоты, доводя pH до 1—2 (контроль по индикаторной бумаге).

Добавляют в воронку 10 см^3 0,1 %-ного водного раствора марганцовокислого калия (если раствор при перемешивании обесцвечивается, добавляют дополнительно 2—3 см^3 0,1 %-ного водного раствора марганцовокислого калия), встряхивают 1 мин. Затем в делительную воронку с водным раствором вносят 15 см^3 дихлорметана, интенсивно встряхивают в течение 1 мин, после полного разделения фаз нижний дихлорметановый слой переносят в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 150 см^3, фильтруя через слой безводного сульфата натрия (толщиной около 1 см), помещенный на бумажном фильтре в химической воронке. Экстракцию ацетамиприда повторяют еще дважды порциями дихлорметана объемом 15, затем 10 см^3. Для полного разделения фаз содержимое воронки должно отстояться 10—15 мин. Следы дихлорметана в водной фазе недопустимы, поскольку это снижает полноту извлечения вещества.

Объединенный дихлорметановый экстракт, пропущенный через слой сульфата натрия, упаривают, остаток растворяют в 2 см^3 подвижной фазы, анализируют содержание ацетамиприда по п. 9.3.1.

9.2. Масло ранса

9.2.1. Экстракция

Образец масла массой 10 г помещают в делительную воронку вместимостью 250 см^3, растворяют его в 50 см^3 гексана, вносят 30 см^3 ацетонитрила (насыщенного гексаном) и интенсивно встряхивают в течение 5 мин. После полного разделения фаз нижний ацетонитрильный слой осторожно декантируют через бумажный фильтр, помещенный в конусную воронку, в коническую колбу вместимостью 250 см^3. Экстракцию повторяют дважды дополнительными порциями ацетонитрила (насыщенного гексаном) объемом 20 см^3. Объединенный отфильтрованный экстракт подвергают очистке по п. 9.1.2, 9.1.3, затем 9.1.4.

Условия хроматографирования

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны

Рабочая длина волны: 248 нм

Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Zorbax SB C8, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная
Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (30 : 70, по объему)
Скорость потока элюента: 1,0 $см^3$/мин
Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$
Ориентировочное время выхода ацетамиприда: 8,4—8,7 мин
Линейный диапазон детектирования 1—10 нг

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площади пиков (в мкВ*сек) вещества, находят среднее значение, с помощью градуировочной характеристики определяют концентрацию ацетамиприда в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,5 мкг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой, приготовленной по п. 7.4, не более чем в 50 раз.

10. Обработка результатов анализа

Содержание ацетамиприда в пробе (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

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

C – концентрация ацетамиприда, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/$см^3$;

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

m – масса анализируемого образца, г.

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 (таблица 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 Р = 0,95, где

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta \cdot X/ 100,$$ где

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 ацетамиприда в пробе менее 0,01 мг/ кг»*

* – 0,01 мг/кг – предел обнаружения.

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:

$$C_д \geq \Delta_{л,\overline{X}} + \Delta_{л,\overline{X'}},$$ 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), мг/кг, при этом:

$$\Delta_л = \pm 0,84\ \Delta,$$ где

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta \cdot X/ 100,$$ где

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

Контрольный параметр процедуры ($К_к$) рассчитывают по формуле:

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

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

Норматив контроля К рассчитывают по формуле

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

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)

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

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

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

14. Разработчики

Ракитский В. Н., Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Волкова В. Н. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора).

gost.e-ecolog.ru