Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пендиметалина в моркови методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3066—13

Издание официальное

Москва • 2013

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пендиметалина в моркови методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3066—13

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пендиметалина в моркови методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—16 с.

ISBN 978—5—7508—1248—6

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Т. В. Юдина, Л. В. Горячева, 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 30 мая 2013 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 19 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Редактор Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 23.10.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 200 экз. Заказ 67

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 8(495)952-50-89

© Роспотребнадзор, 2013
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
19 июля 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пендиметалина в моркови методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3066—13

Свидетельство об аттестации МВИ от 24.08.2012 № 0122.24.08.12.

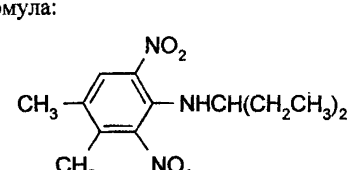
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения остаточных количеств пендиметалина в моркови в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: пендиметалин.

Название действующего вещества по ИЮПАК: N-(1-этилпропил)-2,6-динитро-3,4-ксилидин.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{13}H_{19}N_3O_4$.

Молекулярная масса: 281,3.

Кристаллическое вещество желто-оранжевого цвета. Плотность 1,19 (при 25 °С). Температура плавления 54—58 °С. Давление паров при 25 °С 4,0 мПа. Хорошо растворим в большинстве органических растворителей – бензоле, толуоле, хлороформе, дихлорметане. Слабораство-

рим в петролейном эфире. Растворимость в ацетоне – 700; ксилоле – 628, гептане – 138, изопропаноле – 77 г/дм^3 (при 26 °С). Растворимость в воде – 0,3 мг/дм^3, кукурузном масле – 148 г/дм^3. Пендиметалин устойчив при хранении в интервале температур 5—130 °С, в кислых и щелочной средах. Медленно разрушается на свету. DT_{50} в воде – менее 21 дня.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 1 250 мг/кг (самцы), 1 050 мг/кг (самки); мышей – 1 620 мг/кг (самцы), 1 340 мг/кг (самки); кроликов > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 5 000 мг/кг.

Область применения препарата

Пендиметалин – селективный гербицид для борьбы с однолетними двудольными и злаковыми сорными растениями.

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/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), $\pm \delta$, %, $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Морковь (корнеплоды)	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	4,1	11	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/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Полнота извлечения вещества, %	Стандартное отклонение, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Морковь (корнеплоды)	0,01	0,01—0,1	85,6	4,1	2,2

2. Метод измерений

Методика основана на определении пендиметалина с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД) после экстракции из анализируемых проб смесью ацетон–вода, очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с силикатом магния.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и погрешностью (1 ± 2,5) мм рт. ст.	ТУ 2504-1799—75
Весы аналитические с пределом взвешивания 110 г и пределом допустимой погрешности 0,001 г	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 200 г и пределом допустимой погрешности ± 0,01 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 100, 200 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Микропипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,1 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Микрошприц, вместимостью 10 $мм^3$	
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Примечание. Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Пендиметалин, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,5 %	ГСО7663—99
Азот газообразный (чистота 99,999 %) в баллонах	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14-2167—84
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Калий марганцово-кислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (калия карбонат, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кальций хлористый (хлорид), хч, насыщенный водный раствор	ГОСТ 450—77
Кислота серная (концентрированная), хч	ГОСТ 4204—77
Натрий серно-кислый (сульфат) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый (карбонат), хч	ГОСТ 83—79
Натрий хлористый (хлорид), хч, насыщенный водный раствор	ГОСТ 4233—77
н-Гексан (гексан), для хроматографии	ТУ 6-09-06-657—84
Силикат магния	
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора)	ТУ 6-09-7173—85
Этиловый эфир уксусной кислоты, ректификованный (этилацетат)	ГОСТ 22300—76

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующей дополнительной очистки растворителей.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	
Баня ультразвуковая	
Бумажные фильтры средней и высокой плотности	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки делительные вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84
Груша резиновая	ТУ9398-005-0576-9082—03
Гомогенизатор бытовой	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82

Колбы плоскодонные вместимостью 100, 250, 400—500 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 100, 150 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колонка стеклянная для препаративной хроматографии длиной 25 см, внутренним диаметром 10—12 мм	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающий вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические с носиком вместимостью 100, 150 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Термометр с диапазоном измерений от 0 до 55 °С	ГОСТ 28498—90
Терка бытовая	
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % фенила и 95 % диметилполисилоксана (толщина пленки сорбента 0,25 мкм)	

Примечание. Допускается применение 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 Р 12.1.019—09, 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 ПДК (ОБУВ), установленные ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см^2), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576—03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают специалиста, прошедшего обучение, освоившего методику, владеющего техникой, имеющего опыт работы на газовом хроматографе, и подтвердившего соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

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 градуировочных растворов и раствора внесения, установление градуировочной характеристики, приготовление смесей растворителей для экстракции и очистки экстрактов на колонке, подготовка колонки с силикатом магния, проверка хроматографического поведения пендиметалина на ней.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Гексан

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 безводным карбонатом калия.

7.1.2. Этилацетат

7.1.2.1. Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %. Навеску (25 ± 0,1) г натрия углекислого помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в бидистиллированной воде, доводят водой до метки, перемешивают.

7.1.2.2. Очистка растворителей. Растворитель промывают последовательно 5 %-м водным раствором натрия углекислого, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над прокаленным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.1.3. Ацетонитрил

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 $дм^3$ ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 $дм^3$ ацетонитрила 10 г карбоната калия).

7.1.4. Ацетон

Ацетон перегоняют над небольшим количеством $KMnO_4$ и безводным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.2.1. Исходный раствор пендиметалина для градуировки (концентрация 100 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,01 г пендиметалина, растворяют в 50—60 $см^3$ ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 6 месяцев.

7.2.2. Раствор № 1 пендиметалина для градуировки и внесения (концентрация 1,0 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 1,0 $см^3$ исходного раствора пендиметалина с концентрацией 100 мкг/$см^3$ (п. 7.2.1.), доводят ацетоном до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 3 месяцев.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено–найдено» и контроля качества результатов измерений методом «добавок».

7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 пендиметалина для градуировки (концентрация 0,01—0,1 мкг/$см^3$). В 4 мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ помещают 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1 с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$ (п. 7.2.2), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрациями пендиметалина 0,01; 0,02, 0,05 и 0,1 мкг/$см^3$.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.3. Установление градуировочной характеристики

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

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков (мВ · с) пендиметалина.

7.4. Приготовление смесей ацетон–вода для экстракции и очистки экстрактов

7.4.1. *Смесь ацетон–вода (объемное соотношение 9 : 1).*В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 100 см^3 дистиллированной воды, доводят до метки ацетоном, перемешивают.

7.4.2. *Смесь ацетон–вода (объемное соотношение 1 : 1).*В мерную колбу вместимостью 200 см^3 помещают 100 см^3 дистиллированной воды, доводят до метки ацетоном, перемешивают.

7.5. Приготовление смесей гексан–этилацетат для очистки экстрактов на колонке с силикатом магния

7.5.1. *Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 95 : 5).* В мерную колбу вместимостью 200 см^3 помещают 10 см^3 этилацетата, доводят до метки гексаном, перемешивают.

7.5.2. *Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 9 : 1).* В мерную колбу вместимостью 200 см^3 помещают 20 см^3 этилацетата, доводят до метки гексаном, перемешивают.

7.6. Подготовка колонки с силикатом магния 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 силиката магния в 20 см^3 гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия массой 1 г. Колонка готова к работе.

7.7. Проверка хроматографического поведения пендиметалина на колонке с силикатом магния

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 раствора № 1 для градуировки с концентрацией пендиметалина 1,0 мкг/см^3 (п. 7.2.2), упаривают досуха на ротационном испарителе при температу-

ре не выше 40 °С, добавляют 5 см^3 гексана, помещают на ультразвуковую баню на 1 мин и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.6. Колбу обмывают дважды гексаном по 2,5 см^3, которые также наносят на колонку. Промывают колонку последовательно 20 см^3 гексана, 10 см^3 смеси гексан–этилацетат (95 : 5 по объему), элюаты отбрасывают.

Затем колонку промывают 40 см^3 смеси гексан–этилацетат (9 : 1, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду. Фракционно (по 10 см^3) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 1 см^3 гексана, анализируют по п. 9.4.

Фракции, содержащие пендиметалин, объединяют и вновь анализируют.

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

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

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51782—01 «Морковь столовая свежая, реализуемая в розничной торговой сети. Технические условия», ГОСТ 28275—94 «Морковь столовая свежая. Руководство по хранению», ГОСТ 1721—85 «Морковь столовая свежая, заготовляемая и поставляемая. Технические условия» и Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (от 21.08.79 № 2051—79).

Отобранную морковь хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике в темноте не более 1 месяца. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С.

Перед анализом образцы измельчают с помощью гомогенизатора или на мелкой терке.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

Измельченный образец моркови массой 20 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 см^3, вносят 100 см^3 смеси ацетон–вода (9 : 1, по объему), помещают на встряхиватель на 30 мин. Полученный экстракт (надосадочная жидкость) осторожно декантируют, фильтруют на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр средней плотности под вакуумом. Осадок на фильтре возвращают в колбу и повторяют экстракцию дополнительной порцией смеси ацетон–вода (9 : 1, по объе-

му) объемом 50 см^3, выдерживая на встряхивателе 10 мин. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через бумажный фильтр средней плотности, осадок на фильтре промывают 30 см^3 этой же смеси, объединенный экстракт переносят в мерный цилиндр на 250 см^3.

Доводят общий объем раствора в цилиндре до 200 см^3 смесью ацетон–вода (9 : 1, по объему), перемешивают. Аликвоту раствора объемом 50 см^3 (соответствующую 5 г анализируемого образца), переносят в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 250 см^3, добавляют 15 см^3 бидистиллированной воды, концентрируют на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С до водного остатка (около 20 см^3) и подвергают очистке по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Водный остаток, полученный по п. 9.1, переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3. Колбу дважды ополаскивают смесью ацетон–вода (объемное соотношение 1 : 1) порциями по 10 см^3, которые также переносят в делительную воронку. Вносят в воронку 10 см^3 насыщенного водного раствора хлористого натрия, 50 см^3 гексана, интенсивно встряхивают в течение 5 мин. После полного разделения фаз верхний органический слой отделяют, фильтруя через безводный сульфат натрия (5 г), помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 150 см^3. Водную фракцию возвращают в делительную воронку и операцию экстракции повторяют дважды новыми порциями гексана объемом 50 см^3, встряхивая в течение 2 мин.

Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3. Вносят в воронку 40 см^3 ацетонитрила, насыщенного гексаном, интенсивно встряхивают в течение 5 мин. После полного разделения фаз нижний слой отделяют и переносят в колбу для упаривания вместимостью 100 см^3. К оставшемуся в делительной воронке верхнему гексановому слою вновь добавляют 30 см^3 ацетонитрила, насыщенного гексаном, интенсивно встряхивают в течение 2 мин. Гексановый слой отбрасывают. Нижний ацетонитрильный слой объединяют с первым экстрактом, упаривают на ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С досуха и подвергают дополнительной очистке на колонке по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с силикатом магния

К остатку в круглодонной колбе, полученному по п. 9.2, добавляют 5 см^3 гексана, помещают на ультразвуковую баню на 1 мин и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.6. Колбу обмывают дважды гексаном

порциями по 2,5 см^3, которые также наносят на колонку, скорость прохождения растворителя через колонку 2—3 капли в секунду. Промывают колонку последовательно 20 см^3 гексана, 10 см^3 смеси гексан-этилацетат (95 : 5 по объему), элюаты отбрасывают.

Пендиметалин элюируют с колонки 30 см^3 смеси гексан–этилацетат (9 : 1, по объему) со скоростью 2—3 капли в секунду, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3, раствор упаривают досуха при температуре не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 5 см^3 гексана и анализируют на содержание пендиметалина в условиях хроматографирования по п. 9.4.

9.4. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с.

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % фенила и 95 % диметилполисилоксана (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура: детектора 300 °С;
испарителя 230 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 150 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 3 мин.

Газ 1 (азот): давление 155 кПа, 41,7 см/с, поток 1,6 см^3/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 14 сброс 22,7 см^3/мин.

Хроматографируемый объем: 1 мм^3.

Линейный диапазон детектирования: 0,01—0,1 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор пендиметалина с концентрацией 0,1 мкг/см^3, разбавляют гексаном (не более чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

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

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

X – содержание пендиметалина в пробе, мг/кг;

A – концентрация пендиметалина, 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;

K – коэффициент, учитывающий объем аликвоты экстракта, взятый для анализа (равен 4).

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предел 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/кг;

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

При невыполнении условия выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

$$\Delta = \frac{\delta\cdot X}{100}, \text{ где}$$

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 пендиметалина в пробе менее 0,01 мг/кг*»*.

*0,01 мг/кг – предел обнаружения пендиметалина в пробах моркови.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание пендиметалина в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,01 до 0,1 мкг/см^3.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \leq B, \text{ где}$$

X – концентрация пендиметалина в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора пендиметалина, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

B – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % (B = 12 % при P = 0,95).

Если величина расхождения (A) превышает 12 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов пендиметалина. предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.3.

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:

$$C_д \geq \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}'}, \text{ где}$$

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}, \text{ где}$$

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – 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 K рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (1)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (1) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (1) 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 условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предел воспроизводимости (R):

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

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/кг;

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

Если выполняется условие (2), то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной.

При превышении норматива контроля воспроизводимости эксперимент повторяют, при повторном превышении указанного норматива выясняют причины и по возможности их устраняют.

gost.e-ecolog.ru