Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств гимексазола в почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2551—09

Издание официальное

Москва • 2009

gost.e-ecolog.ru

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

4.2. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ, БИОЛОГИЧЕСКИЕ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств гимексазола в почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2551—09

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств гимексазола в почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.—16 с.

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (авторы Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Ларькина М. В., Рогачева С. К.).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 25 июня 2009 г. № 2).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 9 сентября 2009 г.

4. Введены в действие с 1 декабря 2009 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Технический редактор А. В. Терентьева

Подписано в печать 18.12.09

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 200 экз.

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

Содержание

1. Погрешность измерений 5
2. Метод измерений 6
3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы 6
3.1. Средства измерений 6
3.2. Реактивы 6
3.3. Вспомогательные устройства, материалы 7
4. Требования безопасности 8
5. Требования к квалификации операторов 8
6. Условия измерений 9
7. Подготовка к выполнению измерений 9
7.1. Очистка органических растворителей 9
7.2. Приготовление водного раствора аммиака (pH 10) 9
7.3. Приготовление 30 %-го раствора карбоната калия 10
7.4. Приготовление 1 %-го раствора пентафторбензилбромида в ацетоне 10
7.5. Подготовка концентрирующего патрон Sep-Pack® Silica 10
7.6. Приготовление растворов для градуировки и внесения 10
7.7. Установление градуировочных характеристик 11
8. Отбор и хранение проб 12
9. Выполнение определения 12
9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей 12
9.3. Очистка экстракта на патроне Sep-Pack® Silica 13
9.4. Дериватизация 13
9.5 Условия хроматографирования 13
10. Обработка результатов анализа 14
11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений 14
12. Оформление результатов 15
13. Контроль качества результатов измерений 15
14. Разработчики 16

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
9 сентября 2009 г.
Дата введения: 1 декабря 2009 г

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

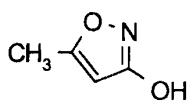
Определение остаточных количеств гимексазола в почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2551—09

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения остаточных количеств гимексазола в почве в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг.

Гимексазол (CAS 10004-44-1).

5-метилизоксазол-3-ол (IUPAC).



$C_4H_5NO_2$.

Мол. масса 99,2.

Твердое кристаллическое вещество белого цвета, имеющее специфический запах. Давление паров – $9,9 \times 10^{-4}$ мм рт. ст. (при 25 °С). Плотность 1,39 (при 20 °С). Температура кипения 202 ± 2 °С. Растворимость в воде – 85 г/дм^3. Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 25 °С): н-гексан –14, этилацетат – 425, ацетон – > 750, метанол – 968, изопропанол – > 750. Гидролитически стабилен при pH 3—5,7; 10.

Краткая токсикологическая характеристика.

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс(самцы) – 4 678 мг/кг; (LD_{50}) для крыс (самки) – 3 909, острая дермальная токсич-

ность (LD_{50}) для крыс – > 10 000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс (4 ч) – 650 мг/м^3.

Область применения.

Гимексазол – системный фунгицид, подавляющий возбудителей заболеваний растений, инфекционное начало которых находится и на семенах. Фунгицид рекомендуется для обработки семян сахарной свеклы перед посевом против корнееда.

ОДК в почве – 0,02 мг/кг.

1. Погрешность измерений

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

Таблица 1

Метрологические параметры

Объект анализа	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	от 0,005 до 0,01 вкл.	100	4,95	13,9	16,6
	более 0,01 до 0,1 вкл.	50	5,88	16,5	19,6

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	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Почва	0,01	0,01—0,1	81,39	3,66	2,1

2. Метод измерений

Методика основана на определении гимексазола с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД) после экстракции из анализируемых проб почвы смесью водный раствор аммиака (pH10):ацетон, очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на концентрирующих патронах Sep-Pak® Silica. Газохроматографическому измерению предшествует стадия дериватизации вещества в пентафторбензильное производное.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2 000М», снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану 5×10^{-14} г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер в Государственном реестре средств измерений 14516-95
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц типа МШ-1М, вместимостью 1 мм^3	ТУ 2.833.105
Колбы мерные 2-25-2 и 2-100-2 вместимостью 25 и 100 см^3	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10 см^3	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770
pH-метр-анализатор воды (модификация 211), фирма Hanna Instruments (Германия)	
Цилиндры мерные 2 класса точности вместимостью 250 см^3	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Гимексазол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,8 % (фирма «Саммит Агро»)

Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293—74
Аммиак, 25 % водный раствор, чда	ГОСТ 24177—80
Ацетон, хч	ГОСТ 2603—71
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6790
Калий углекислый, хч	
Кислота соляная, хч	ГОСТ 3118—77
Натрий сернокислый безводный, хч	ГОСТ 4166—78
Натрий хлористый, чда	ГОСТ 4233—77
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-4521—77
Пентафторбензилбромид, ч., 1 %-ный раствор в ацетоне	
Этиловый эфир уксусной кислоты, ректификованный (этилацетат)	ГОСТ 22300

Возможно использование реактивов более высокой квалификации, которые не требуют выполнения п. 7.1 (очистка).

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аллонж прямой с отводом для вакуума (для работы с концентрирующими патронами)	
Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	ТУ 46-22-603—75
Баня ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	
Бумага индикаторная универсальная pH 0-12	
Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные или фильтры из хроматографической бумаги Ватман 3ММ	ТУ 6-09-1678—86
Воронка Бюхнера	ГОСТ 0147
Воронки делительные вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колба Бунзена	ГОСТ 56145
Колбы конические плоскодонные вместимостью 100 и 250 $см^3$ КПШ-100, КПШ-250,	ГОСТ 10394-72
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 9737
Микрошприц типа МШ-100 М, вместимостью 100 $мм^3$	ТУ 2.833.105
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 10696
Патроны для твердофазной экстракции Sep-Pak Silica (Waters, США), объем сорбента 1,2 $м^3$	

Плитка электрическая (или колбонагреватель)	
Пробирки центрифужные	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Стаканы химические с носиком, вместимостью 800 см^3	ГОСТ 25336
Сито с диаметром отверстий 1 мм	
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной, обратны	ГОСТ 9737
Хроматографическая колонка капиллярная НР-35, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм	
Центрифуга Sigma 2—6 со скоростью оборотов 4 000 об/мин, вместимостью стеклянных пробирок 100 см^3	
Шприцы медицинские с разъемом Льюера вместимостью 5, 10 и 20 см^3	ГОСТ 22090

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, требования по 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 на 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 выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей, приготовление растворов, градуировочных растворов и растворов внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка концентрирующих патронов для очистки экстрактов.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетона. Растворитель сушат над молекулярными ситами 4 А и подвергают фракционной перегонке на ректификационной колонне, целиком собранной из стекла с числом теоретических тарелок не менее 30. До начала отбора главной фракции приемник несколько раз промывают дистиллятом. Перегонку продолжают до тех пор, пока в сосуде для перегонки не останется приблизительно 100 см^3 ацетона. Температуру водяной бани следует снижать по мере уменьшения объема ацетона, во всех случаях она не должна превышать температуру кипения ацетона (56 °С) более чем на 20 °С.

7.1.2. Очистка гексана. Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.1.3. Очистка этилацетата. Этилацетат промывают последовательно 5%-ным водным раствором карбоната натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

7.2. Приготовление водного раствора аммиака (pH 10)

В химический стакан вместимостью 800 см^3 помещают 500 см^3 деионизованной воды, доводят pH до 10 внесением 25 %-го водного раствора аммиака (по каплям) при тщательном перемешивании.

7.3. Приготовление 30 %-го раствора карбоната калия

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 30 г карбоната калия и растворяют в 50—70 см^3 деионизованной воды, доводят деионизованной водой до метки, тщательно перемешивают.

7.4. Приготовление 1 %-го раствора пентафторбензилбромида в ацетоне

В мерную колбу вместимостью 25 см^3 помещают 0,25 г пентафторбензилбромида, растворяют в 10—15 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

7.5. Подготовка концентрирующего патрон Sep-Pack® Silica

Патрон Sep-Pack® Silica устанавливают на аллонж с прямым отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом Льюера объемом не менее 10 см^3, используемый в качестве емкости для элюента.*

Концентрирующий патрон промывают последовательно 5 см^3 этилацетата, затем 10 см^3 гексана. Процедуру проводят с использованием вакуума, скорость потока растворителей через патрон не должна превышать 2 см^3/мин, при этом нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

***Примечание:** В отсутствие специального аллонжа, жидкость продавливают через патрон с помощью медицинского шприца, скорость продавливания раствора не должна превышать 1—2 кап./сек.

7.6. Приготовление растворов для градуировки и внесения

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

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

7.6.2. Исходный раствор пентафторбензильного производного гимексазола для градуировки (концентрация гимексазола 5 мкг/см^3). В круглодонную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 9,5 см^3 ацетона, 0,2 см^3 1%-го ацетонового раствора пентафторбензилбромида, 0,03 см^3 30 %-го водного раствора карбоната калия и 3 г безводного сульфата натрия, вносят 0,5 см^3 исходного раствора гимексазола с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.6.1). Присоединяют обратный холодильник и выдерживают колбу на водяной бане при температуре 70—75 °С в течение 40 мин.

Раствор (надосадочную жидкость) количественно переносят в градуированную пробирку на 10 см^3, доводят ацетоном до метки, остав-

шийся осадок промывают небольшим количеством ацетона, который объединяют с надосадочной жидкостью в пробирке.

Раствор хранится в морозильной камере при температуре ниже – 15 °С не более 15 дней.

Растворы №№ 1—4 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора пентафторбензильного производного.

7.6.3. Рабочие растворы №№ 1—4 пентафторбензильного производного гимексазола для градуировки (концентрация гимексазола 0,025—0,25 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0.5; 1,0; 2,0 и 5,0 см^3 исходного раствора пентафторбензильного производного гимексазола с концентрацией гимексазола 5,0 мкг/см^3 (п. 7.6.2), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 1—4 с концентрацией гимексазола 0,025; 0,05; 0,1 и 0,25 мкг/см^3 соответственно.

Растворы хранятся в морозильной камере при температуре ниже - 15 °С не более 7 дней.

7.6.4. Исходный раствор гимексазола для внесения (концентрация 5 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 5,0 см^3 исходного раствора гимексазола с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.6.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике при температуре 4—6 °С не более месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено», а также контроле качества результатов измерений методом добавок.

7.7. Установление градуировочных характеристик

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

В результате дериватизации гимексазола образуется два бензильных производных вещества (производное 1 и производное 2). Площадь основного пика (производное 1) соответствует количественному содержанию действующего вещества - гимексазола в пробе.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Устанавливают площадь пика основного производного гимексазола.

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

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб почвы проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 1743.01—83 «Почва, общие требования к отбору проб» и Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (№ 2051—79 от 21.08.79 г).

Отобранные пробы почвы хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более недели. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре – 18 °С.

Перед анализом образцы почвы просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция. Образец почвы массой 50 г помещают в плоскодонную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 250 см^3, вносят 150 см^3 смеси ацетон-водный раствор аммиака (pH 10) в объемном соотношении 1 : 9. Помещают на встряхиватель на 15 мин. Контролируют pH смеси по индикаторной бумаге, при необходимости доводя pH до 10 с помощью 25 %-го раствора аммиака. Надосадочную жидкость осторожно декантируют, фильтруют на воронке Бюхнера под вакуумом через двойной бумажный фильтр «красная лента»*. Операцию экстракции повторяют дважды порциями смеси ацетон:водный раствор аммиака по 50 см^3, выдерживая на встряхивателе по 15 мин.

Объединенный экстракт переносят в мерный цилиндр вместимостью 250 см^3 с пришлифованной пробкой, перемешивают, измеряют объем раствора, 1/2 его часть (эквивалентную 25 г образца) переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.

***Примечание**: операцию фильтрования может заменить центрифугирование.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К экстракту, полученному по п. 9.1, и находящемуся в делительной воронке, по каплям добавляют концентрированную HCl, доводя pH до 2—3 (контроль по индикаторной бумаге). Раствор насыщают хлоридом натрия, внося его порциями по 1—2 г до тех пор, пока очередная порция

перестанет растворяться (в совокупности 20—22 г на пробу). Добавляют 75 $см^3$ этилацетата и интенсивно встряхивают воронку в течение 2 мин. После полного разделения верхнюю органическую фазу отделяют, фильтруя в круглодонную колбу вместимостью 250 $см^3$, через слой безводного сульфата натрия, помещенного на бумажном фильтре «красная лента» в конусной воронке. Водную фазу возвращают в делительную воронку. Операцию экстракции повторяют дважды, используя по 50 $см^3$ этилацетата. Объединенную органическую фазу, пропущенную через безводный Na_2SO_4, концентрируют на роторном испарителе при температуре не выше 35 °С до объема 0,5—1 $см^3$, не допуская полного испарения, что ведет к потере вещества. Проводят дополнительную очистку по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на патроне Sep-Pack® Silica

К остатку, полученному по п. 9.2, добавляют в 3,5—4 $см^3$ гексана, помещают колбу на ультразвуковую баню на 25—30 сек. Раствор переносят на патрон для твердофазной экстракции *Sep-Pack® Silica* (предварительно подготовленный по п. 7.5), пропуская его со скоростью 1—2 кап./сек. с помощью разрежения, создаваемого водоструйным насосом или медицинского шприца. Осуществляют промывание патрона 10 $см^3$ гексана, 5 $см^3$ смеси гексан-ацетон (9 : 1 по объему), 5 $см^3$ смеси гексан-ацетон (8 : 2 по объему), элюаты отбрасывают.

Гимексазол элюируют с патрона 10 $см^3$ ацетона в грушевидную колбу вместимостью 50 $см^3$, упаривают на ротационном вакуумном испарителе примерно до 0,5 $см^3$ (не допуская упаривания досуха) при температуре 35 °С. Далее подвергают дериватизации по п. 9.4.

9.4. Дериватизация

К остатку, полученному по п. 9.3, добавляют 9,5 $см^3$ ацетона, 0,2 $см^3$ 1%-го ацетонового раствора пентафторбензилбромида, 0,03 $см^3$ 30 %-го водного раствора карбоната калия и 3 г безводного сульфата натрия. Бензилирование проводят в круглодонной колбе с обратным холодильником при температуре водяной бани 70—75 °С в течение 40 мин (аналогично п. 7.6.2).

Раствор переносят в градуированную пробирку на 10 $см^3$, доводят ацетоном метки и перемешивают.

9.5 Условия хроматографирования

Хроматограф газовый «Кристалл-2 000М» с электронозахватным детектором.

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

Температура детектора: 320 °С.

Температура испарителя: 250 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 100 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 °С/мин до температуры 200 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 20 °С/мин до температуры 26 °С.

Скорость газа 1 (азот): 29,592 см/сек, давление 59,28 кПа, поток 1,5 $см^3$/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1—5; сброс 7,5 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем 1 $мм^3$.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз.

Ориентировочное время удерживания производных гимексазола.

Производное 1(основное): 9,86—9,90 мин.

Производное 2: 12,25—12,27 мин.

Устанавливают площадь пика основного производного, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию гимексазола в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочные растворы гимексазола с концентрацией 0,25 мкг/$см^3$, разбавляют ацетоном.

10. Обработка результатов анализа

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

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

X – содержание гимексазола в пробе, мг/кг;

A – концентрация гимексазола, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади (высоты) хроматографического пика основного производного, мкг/$см^3$;

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

m – масса анализируемого образца, г.

K = 2, с учетом объема экстракта, взятого для анализа.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

** - 0,01 мг/кг – предел обнаружения в почве.*

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 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:

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

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}\left(\pm\Delta_{л,\bar{X}'}\right)$ – 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;

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – 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:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \le K \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры к 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)

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

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

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

14. Разработчики

Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Ларькина М. В., Горячева Л. В. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана).

gost.e-ecolog.ru