4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2162—4.1.2176—07

Издание официальное

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О37

О37 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009 — 221с.

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 14

Тираж 100 экз.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

Содержание

1. Определение остаточных количеств 2,4-Д в масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2162-07.....4
2. Определение остаточных количеств галоксифопа-р-метила и галоксифопа-р в воде, галоксифопа-р в почве, зеленой массе растений, клубнях картофеля, корнеплодах сахарной, кормовой и столовой свеклы, семенах и масле льна, рапса, сои, подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2163-07.....17
3. Определение остаточных количеств дифеноконазола в картофеле, моркови и томатах методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2164-07.....42
4. Определение остаточных количеств зета-циперметрина в семенах рапса, масле рапса (горчицы) методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2165-07.....56
5. Определение остаточных количеств ипродиона в огурцах и томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2166-07.....69
6. Определение остаточных количеств каптана и фолпета в воде, почве, каптана в яблоках, фолпета в клубнях картофеля и винограде методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2167-07.....83
7. Определение остаточных количеств клопиралида в капусте, семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2168-07.....99
8. Определение остаточных количеств метамитрона в ботве и корнеплодах столовой и кормовой свеклы методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2169-07.....113
9. Определение остаточных количеств прометрина в семенах кориандра методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2170-07.....125
10. Определение остаточных количеств римсульфурона в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2171-07.....138
11. Определение остаточных количеств тау-флувалината в зерне и соломе зерновых культур, в ягодах и соке винограда, зеленой массе пастбищных трав, семенах и масле рапса, сои методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2172-07.....147
12. Определение остаточных количеств тиаметоксама в луке, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2173-07.....163
13. Определение остаточных количеств фамоксадона в плодах томатов, ягодах винограда, зеленой массе, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2174-07.....178
14. Определение остаточных количеств цимоксанила в томатах, винограде, зеленой массе, семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2175-07.....198
15. Измерение концентраций 2,4 D этилгексилового эфира в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2176-07.....212

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации,
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека

Г.Г. Онищенко

« 21 » февраля 2007 г.

Дата введения: с 1 мая 2007 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ 2,4-Д В МАСЛЕ КУКУРУЗЫ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Методические указания

МУК 4.1.2162–07

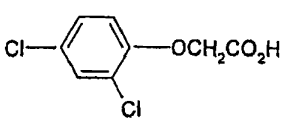
Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в масле кукурузы массовой концентрации 2,4-Д в диапазоне 0,005 - 0,05 мг/кг.

Фирма производитель: ЗАО «ФМРус», ООО «Сибагрохим».

Торговое название: Аврорекс, Элант.

Название действующего вещества по ИСО: 2,4-Д.

Название по ИЮПАК: 2,4-*дихлорфеноксиуксусная кислота.*



Эмпирическая формула: $C_8H_6Cl_2O_3$.

Молекулярная масса: 221,0.

Агрегатное состояние: кристаллы.

Цвет, запах: белые.

Давление насыщенного пара 0,011 мПа при 20°С.

Коэффициент распределения в системе октанол/вода K_{ow} logP = 2,58 – 2,83 (pH 1).

Растворимость в воде: 311 мг/дм^3 (pH 1, 25^{0}C), 0,6 г/л (20^{0}C). В этаноле 1250, диэтиловом эфире 243, гептане 1,1 (все в г/кг, 20^{0}C).

2,4-Д является сильной кислотой с pKa = 2.73. Гидролитически стабильна, в водных растворах и образует водорастворимые соли со щелочными металлами и аминами. В жесткой воде кальциевые и магниевые соли выпадают в осадок.

Краткая токсикологическая характеристика: 2,4-Д (кислота) относится к умеренно опасным веществам по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс – 639 - 764 мг/кг для мышей - 138 мг/кг), опасным по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ (24 час) для крыс >1790 мг/дм^3 воздуха) и умеренно опасным по накожной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 1600 мг/кг).

2-й класс опасности.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД - 0,0001 мг/кг/сутки;

МДУ в сельскохозяйственной продукции (мг/кг): все продукты – нд (предел обнаружения - 0,005).

Область применения.

2,4-Д - селективный, системный гербицид, эффективно подавляющий рост и развитие большинства двудольных широколистных сорных растений. У чувствительных к препарату растениях происходит угнетение процессов фотосинтеза, стимуляция или угнетение дыхания, нарушение метаболизма азотосодержащих соединений, разобщение процессов окисления и фосфорилирования, снижение синтеза макроэргических фосфорных соединений и другие нарушения. Устойчивые растения обладают большей способностью к детоксикации гербицида и регуляторными системами, обеспечивающими стабильность обменных реакций.

Зарегистрирован в России под торговым названием Элант, КЭ (этилгексиловый эфир, 564 г кислоты/л) в качестве гербицида для подавления однолетних двудольных сорных растений в посевах кукурузы 0,8-1.2 л/га, а также Агрорекс, КЭ, (этилгексиловый эфир 2.4-Д + Карфентразон-этил, 500 + 21 г/л соответственно).

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 Таблице 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1.

Метрологические параметры для 2,4-Д

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, %
Масло кукурузы	от 0,01 до 0,05	50	3	9	11
	от 0,005 до 0,01 вкл.	100	4	11	13

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

Таблица 2.

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для 2,4-Д.

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, ±, %
Масло кукурузы	0,005	0,005 – 0,05	80,0	3,9	± 1,5

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ.

Метод основан на определении 2,4-Д методом ГЖХ с использованием детектора по захвату электронов после извлечения ее из масла кукурузы 5% водным раствором гидрокарбоната натрия, переэкстракции в эфир, с последующим бутилированием и очисткой на колонке с Флоризилом.

Идентификация проводится по времени удерживания. 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.

Весы аналитические ВЛА-200, ГОСТ 24104-2001 или аналогичные.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г, ГОСТ 19491-74.

Колбы мерные на 25, 50, 100 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

Мерные цилиндры на 10, 25 и 50 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

Микрошприц на 10 $мм^3$, ТУ 2.833.106.

Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$, ГОСТ 20292-74.

Хроматограф газовый «Кристалл 2000м» с детектором по захвату электронов (ДЗД) с пределом детектирования по Линдану 4×10^{-14} $г/см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки.

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы.

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Ацетон х.ч., ТУ 6-09-3513-86.

н-Бутанол, х.ч., ГОСТ 6006-78, свежеперегнанный.

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72.

н-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78.

Гелий, очищенный марки "А", ТУ 51-940-80.

2,4-Д, аналитический стандарт с содержанием 99,3% д.в., ГСО 7648-99.

Диэтиловый эфир, х.ч., ГОСТ 6262-79.

Кислота серная концентрированная, ч., ГОСТ 4204-77.

Натрия гидрокарбонат, х.ч, ГОСТ 4201-89

Натрий сернокислый, безводный, х.ч., ГОСТ 4166-76.

Стандартный раствор 2,4-Д в этаноле – 1 мг/мл (хранить в холодильнике, срок годности 120 суток).

Флоризил для колоночной хроматографии с размером частиц 60 – 80 меш, фирма «Мерк».

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы.

Ванна ультразвуковая "Серьга", ТУ 3.836.008.

Виалы с тефлоновыми прокладками, Aldrich, cat. № Z27,702-9.

Воронки химические для фильтрования, стеклянные, ГОСТ 8613-75.

Воронки делительные на 250 $см^3$, ГОСТ 10054-75.

Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi или ИР-1М, ТУ 25-11-917-74 с водяной баней.

Колбы конические плоскодонные на 100 и 250 см^3, КПШ-100, КПШ-250, ГОСТ 10394-72.

Концентраторы грушевидные (конические) 100 и 250 см^3, ГОСТ 10394-72

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая HP-1, 100% метилсиликон, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирмы Хьюлетт Паккард.

Колонки хроматографические, стеклянные или пластиковые, длина 150 - 250 мм, диаметр 15 мм.

Нагревательный блок для виал, Dri-Block DB-3, Tecam.

Насос диафрагменный FT.19 фирмы KNF Neu Laboport.

Полипропиленовые банки емкостью 250 см^3.

Стаканы стеклянные на 100 и 500 см^3, ГОСТ 6236-72.

Установка для перегонки растворителей.

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 $(20\pm5)^0$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 колонки, заполненной Флоризилом, для очистки экстракта.

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. Перед нанесением пробы колонку промывают 15 $см^3$ ацетона, высушивают, и 15 $см^3$ гексана. Колонка готова к работе.

7.2. Проверка хроматографического поведения 2,4-Д на колонках с Флоризилом.

При отработке методики или поступлении новой партии Флоризила проводят изучение поведения 2,4-Д на колонке. На заранее подготовленную, как описано в пункте 7.1., колонку наносят 2 $см^3$ стандартного раствора бутилового эфира 2,4-Д в гексане с концентрацией 0,1 $мкг/см^3$. Затем последовательно наносят на колонку 10 $см^3$ гексана и 5 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 10:1, элюаты отбрасывают.

2,4-Д элюируют с колонки последовательно 3-4-мя порциями объёмом 5 $см^3$ каждая смеси гексана с ацетоном в соотношении 2:1. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 25-30^0С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 $см^3$ гексана и 1 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смыва бутилового эфира 2,4-Д с колонки и необходимый объём элюата.

7.3. Бутилирование

К сухому остатку в виале добавляют 1 $см^3$ 2% раствора концентрированной серной кислоты в бутаноле. Плотно закрывают виал крышкой и помещают в блок для виал, нагретый до 100^0С. Бутилирование проводят в течение 30 минут. Далее виал охлаждают до комнатной температуры и добавляют в виал 5 $см^3$ гексана и 20-25 $см^3$ дистиллированной воды.

Смесь интенсивно встряхивают и после разделения фаз верхний гексановый слой, содержащий бутиловый эфир 2,4-Д, используют для анализа.

7.4. Приготовление рабочих растворов

7.4.1. Приготовление раствора для бутилирования.

Раствор готовят под тягой, строго соблюдая технику безопасности.

В мерную колбу объемом 100 $см^3$ наливают около 60 $см^3$ н-бутанола и осторожно приливают 2 $см^3$ концентрированной серной кислоты к. Перемешивают раствор и доводят объем до метки бутанолом. Бутилирующую смесь хранят под тягой в течение одного месяца. Перед приготовлением раствора н-бутанол перегоняют.

7.4.2. Приготовление 4н водного раствора серной кислоты.

Раствор готовят под тягой, строго соблюдая технику безопасности.

В мерную колбу объемом 1 $дм^3$ наливают около 500 $см^3$ и осторожно приливают 112 $см^3$ концентрированной серной кислоты к дистиллированной воде. Осторожно перемешивают раствор, добавляют воды, но не до метки. Когда раствор остынет, его доводят водой до метки.

7.4.3. Приготовление 5% водного раствора гидрокарбоната натрия.

В стакан на 500 $см^3$ помещают 50 гидрокарбоната натрия. Доливают около 200 $см^3$ воды и растворяют соль на ультразвуковой ванне, помешивая стеклянной палочкой. Раствор переливают в мерную колбу объемом 1 $дм^3$. При необходимости процедуру повторяют. Раствор в колбе доводят водой до метки.

7.4.4. Приготовление стандартных растворов 2,4-Д.

100 мг 2,4-Д (аналитического стандарта) вносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют навеску в этаноле и доводят объем до метки этанолом (стандартный раствор № 1, концентрация 1 мг/$см^3$). Раствор хранится в холодильнике около 120 суток.

Методом последовательного разбавления исходного раствора №1 этанолом готовят стандартный раствор № 2 с концентрацией 5,0 мкг/$см^3$, который может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.4.5. Приготовление стандартных растворов бутилового эфира 2,4-Д.

Стандартные растворы бутилового эфира 2,4-Д используют для построения градуировочного графика, а также для проверки его поведения на колонке с Флоризилом. Отбирают 1 $см^3$ стандартного раствора № 2 в виалу, удаляют растворитель током теплого воздуха и проводят бутилирование, как указано в разделе 7.3. Получают стандартный раствор № 3 бутилового эфира 2,4-Д с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$ по кислоте. Из него последовательным разбавлением в гексане готовят рабочие растворы с концентрациями: 0,1; 0,05; 0,02; 0,01 мкг/$см^3$.

7.5. Построение градуировочного графика.

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа последовательно вводят по 1 мм^3 каждого рабочего раствора бутилового эфира 2.4-Д с концентрацией по кислоте 0.1; 0.05; 0.02; 0.01 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 2.4-Д в растворе в мкг/ см^3. (рисунок 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 8808-91 «Масло кукурузное, ТУ»

Пробы масла кукурузы хранят в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре 0- 4° С не более 30 дней.

Для исследовательских целей допускается получение масла в лаборатории из проб зерна методом экстракции горячим растворителем при температуре не выше 40° С.

9. ПРОВЕДЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ.

9.1. Масло кукурузы.

Навеску масла 10 г переносят в полипропиленовую банку объемом 250 см^3 и растворяют в 30 см^3 гексана, добавляют к раствору 50 см^3 5% водного раствора гидрокарбоната натрия и помещают емкость в ультразвуковую ванну на 10 минут. По истечении времени смесь переносят в делительную воронку и после полного разделения слоев нижний водный слой собирают в концентратор объемом 250 см^3, а верхний гексановый сливают в ту же полипропиленовую банку. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 50 см^3 5% гидрокарбоната натрия, выдерживая в ультразвуковой ванне каждый раз в течение 5 минут. Водные фракции объединяют.

Объединенную водную фракцию переносят в чистую делительную воронку, добавляют 25 см^3 гексана и интенсивно встряхивают смесь в течение 1-2 мин. После разделения слоёв нижний водный слой собирают в чистый концентратор, а гексан отбрасывают. Повторяют процедуру еще раза тем же объемом гексана.

Далее водную фракцию переносят в ту же делительную воронку подкисляют ее 4н раствором серной кислоты до pH=1 (примерно 30 $см^3$). Воронку выдерживают до полного прекращения выделения углекислого газа, периодически осторожно встряхивая.

После этого добавляют в воронку 30 $см^3$ эфира и интенсивно встряхивают смесь в течение 1-2 мин. После разделения слоёв нижний водный слой собирают в тот же концентратор, а верхний эфирный переносят в чистый концентратор емкостью 250 $см^3$, пропуская через воронку с безводным сульфатом натрия. Водную фракцию возвращают в делительную воронку. Экстракцию повторяют ещё дважды, используя для этого каждый раз 30 $см^3$ эфира. Эфирные экстракты объединяют в концентраторе, а водную фракцию отбрасывают.

Объединенный эфирный экстракт выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35°С досуха. Сухой остаток переносят тремя порциями по 3 $см^3$ диэтилового эфира в виалу и высушивают током теплого воздуха. Проводят бутилирование, как указано в пункте 7.3., и последующую очистку на колонке с Флоризилом пункт 9.1.2.

9.1.2. Очистка на колонке с Флоризилом

Из верхнего гексанового слоя в виале, полученного по пункту 7.3., отбирают аликвоту 2 $см^3$ и наносят на подготовленную, как описано в разделе 7.1., колонку. Последовательно промывают колонку 10 $см^3$ гексана и 5 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 10:1, смывы отбрасывают. Элюируют бутиловый эфир 2,4-Д 10 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 2:1, элюат выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35°С.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 2 $см^3$ гексана и 1 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.2. Условия хроматографирования.

Высокоэффективный газовый хроматограф «Кристалл 2000м» с детектором по захвату электронов (ЭЗД) с пределом детектирования по Линдану 4×10^{-14} $г/см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая HP-1, 100% метилсиликон, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирмы Хьюлетт Паккард.

Температура детектора – 320^0С, испарителя – 260^0С, программированный нагрев колонки с 180^0С (выдержка 2 минуты) по 5 град/мин до 220^0С (выдержка 2 минут).

Газ 1: тип регулятора расхода газа РРГ 11, режим нормальный, скорость 25 см/с, давление 116,9 кПа.

Газ 2 (гелий) – 10 $см^3$/мин: расход 0,5 $см^3$/мин, сброс 1:20.

Газ 3 (азот, поддув детектора) – 45 $см^3$/мин.

Абсолютное время удерживания 2,4-Д бутиловый эфир - 6 мин 36 сек. ± 2%.

Линейность детектирования сохраняется в пределах – 0,01 - 0,1 нг.

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

Образцы, дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией 2,4-Д 0,1 мкг/мл, соответственно разбавляют.

Количественное определение 2,4-Д проводят по методу абсолютной калибровки посредством сравнения с хроматограммами стандартных растворов бутилового эфира 2,4-Д с концентрацией по кислоте 0,01 – 0,1 мкг/$см^3$.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА.

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программа сбора и обработки хроматографической информации «Хроматэк Аналитик», версия 1.20.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание 2,4-Д рассчитывают по формуле:

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

где X - содержание 2,4-Д в пробе, мг/кг;

Sст - высота (площадь) пика стандарта, мВ;

Sпр - высота (площадь) пика образца, мВ;

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

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

D – фактор разбавления, учитывающий взятие аликвоты (по методике = 2,5);

m - масса анализируемого образца, г;

P - содержание 2,4-Д 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):

$$\frac{2\cdot|X_1 - X_2|\cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq r \qquad (1)$$

где 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:

$(\bar{X} \pm \Delta)$ мг/кг при вероятности P= 0.95,

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

Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$\Delta = \delta * \bar{X}/100$,

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

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

«содержание вещества в пробе менее 0,005 мг/кг»*

* - 0.005 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 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:

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

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;

$\Delta = \delta * X/100$,

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \overline{X}' - \overline{X} - C_д,$$

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:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

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 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)

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

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

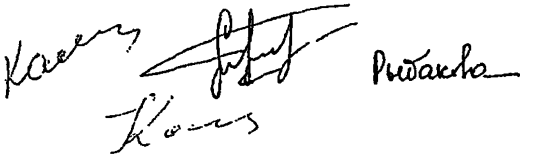
R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица 1), %.

14. РАЗРАБОТЧИКИ

Калинин В.А., профессор, канд. с-х. наук, Калинина Т.С., ст.н.сотр., канд. с-х. наук, Рыбакова О.И., науч. сотр., Третьякова О.А., инженер.

ФГОУ ВПО Российский государственный аграрный университет –МСХА имени К.А. Тимирязева.

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (495) 976-37-68, факс: (495) 976-43-26.



gost.e-ecolog.ru