Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств цигалофоп-бутила в воде и цигалофопа в воде, почве, зерне и соломе риса методом капиллярной газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания
МУК 4.1.3516—17

Издание официальное

Москва • 2018

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 цигалофоп-бутила в воде и цигалофопа в воде, почве, зерне и соломе риса методом капиллярной газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания
МУК 4.1.3516—17

ББК 51.21
О-60

О-60 **Определение** остаточных количеств цигалофоп-бутила в воде и цигалофопа в воде, почве, зерне и соломе риса методом капиллярной газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2018.—26 с.

ISBN 978–5–7508–1646–0

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России (А. В. Довгилевич, О. И. Рыбакова, П. В. Рязанцев, Е. Н. Тестова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 24 ноября 2017 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 29 декабря 2017 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 978–5–7508–1646–0

© Роспотребнадзор, 2018

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
29 декабря 2017 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств цигалофоп-бутила в воде и цигалофопа в воде, почве, зерне и соломе риса методом капиллярной газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

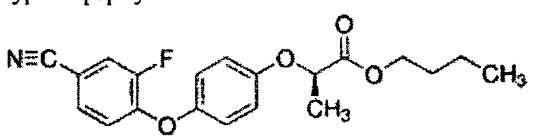
Методические указания МУК 4.1.3516—17

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием для определения массовых концентраций цигалофопа-бутила и цигалофопа в воде в диапазоне 0,005—0,05 мг/дм^3 и цигалофопа в почве в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг, а также уровня остаточных количеств цигалофопа в зерне риса в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг и в соломе риса в диапазоне 0,05—0,5 мг/кг. Методические указания носят рекомендательный характер.

Цигалофоп-бутил

Название по ИЮПАК: бутил (R)-2-[4-(4-циано-2-фторфенокси)фенокси]пропионовой кислоты.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{20}H_{20}FNO_4$.

Молекулярная масса: 357,4.

Агрегатное состояние: кристаллическое вещество.

Цвет, запах: белый, слабый миндальный запах.

Давление паров: $1,2 \times 10^{-3}$ МПа при 20 °С.

Коэффициент распределения в системе октанол/вода при pH 7, 20 °С: K_{ow} logP = = 3,32.

Растворимость в воде (мг/дм^3, 20 °С): 0,44 (небуферизованная); 0,46 (pH 5); 0,44 (pH 7).

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 20 °С): в ацетонитриле, хлористом метилене, метаноле, ацетоне, этилацетате > 250.

Цигалофоп-бутил стабилен при pH 4, гидролизуется медленно при pH 7. При pH 1,2 и pH 9 разложение происходит быстро. Период полураспада при pH 7 и 9 (25 °С) 96 дней и 43 часа соответственно. Цигалофоп-бутил гидролизуется с получением цигалофоп кислоты в качестве единственного продукта гидролиза.

Водный фотолиз $ДТ_{50}$ 28 дней (при естественном солнечном свете в стерильной забуференной воде, pH 5).

В почве цигалофоп-бутил быстро метаболизируется, $ДТ_{50}$: 3,2—9,8 часа, $ДТ_{90}$: 16—62 часа. Основными метаболитами являются цигалофоп кислота, которая быстро разлагается до дикислоты через амид.

Краткая токсикологическая характеристика. Цигалофоп-бутил относится к мало опасным веществам по острой пероральной ($ЛД_{50}$ (мыши, крысы) более 5 000 мг/кг) и дермальной ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг) токсичностям, но к умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ (4 часа) для крыс 5 630 мг/м^3 воздуха). Не раздражает кожу, вызывает небольшое раздражение глаз у кроликов.

Область применения. Цигалофоп-бутил – гербицид из группы арилоксифеноксипропионаты системного действия. Высокоселективный послевсходовый гербицид для борьбы со злаковыми сорняками в рисе, в том числе резистентных популяциях куриного проса. Механизм действия – ингибирование ацетил коэнзима-А карбоксилазы, фермента, отвечающего за биосинтез жирных кислот. Толерантность риса обусловлена быстрой метаболистической трансформацией в культуре цигалофоп-бутила в гербицидно неактивную цигалофоп-двухосновную кислоту.

Предлагается для применения в России в посевах риса с нормой расхода 180—310 г д.в. на 1 га путем опрыскивания в фазе развития культуры от 1 листа до конца кущения, однократно.

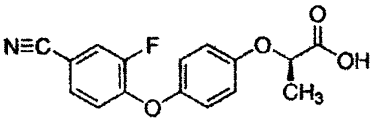
В России гигиенические нормативы не установлены.

ВМДУ в импортируемой продукции (мг/кг): зерно риса – 0,01.

Цигалофоп – основной метаболит цигалофоп-бутила.

Название по ИЮПАК: (2R)-2-[4-(4-циано-2-фторфенокси)фенокси]пропионовая кислота.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{16}H_{12}FNO_4$.

Молекулярная масса: 301,3.

Агрегатное состояние: кристаллическое вещество.

Цвет, запах: белый, без запаха.

Давление насыщенного пара: $1,2 \times 10^{-3}$ МПа при 25 °С.

Коэффициент распределения в системе октанол/вода при pH 7, 20 °С: K_{ow} logP = 2,74.

Растворимость в воде (мг/дм^3, 20 °С): 0,7.

В почве $ДТ_{50}$ меньше 1 дня.

1. Погрешность измерений

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

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

Таблица 1

Метрологические параметры для цигалофоп-бутила и цигалофопа

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм^3)	Показатель точности (граница относительной погрешности), ±δ, % $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Цигалофоп-бутил					
Вода	0,005—0,01 вкл.	40	5	15	21
	0,02—0,05 вкл.	30	4	12	17
Цигалофоп					
Вода	0,005—0,01 вкл.	40	10	27	37
	0,02—0,05 вкл.	30	7	19	27
Почва	0,01—0,1 вкл.	50	5	15	20
Зерно риса	0,01—0,1 вкл.	50	6	16	23
Солома риса	0,05—0,1 вкл.	50	5	13	19
	0,2—0,5 вкл.	25	6	16	23

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для цигалофоп-бутила и цигалофопа

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/кг ($мг/дм^3$)	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение S, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Цигалофоп-бутил					
Вода	0,005	0,005—0,05	97,1	4,7	2,1
Цигалофоп					
Вода	0,005	0,005—0,05	94,7	6,8	3,0
Почва	0,01	0,01—0,1	84,4	5,8	2,3
Зерно риса	0,01	0,01—0,1	95,4	6,1	2,7
Солома риса	0,05	0,05—0,5	90,9	4,7	2,0

2. Метод измерений

Метод основан на определении цигалофоп-бутила и цигалофопа с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием тандемного масс-спектрометрического детектора (ГХ-МС-МС).

Определение цигалофоп-бутила в воде проводится после его экстракции гексаном, а цигалофопа – после последующего подкисления образца, экстракции смесью этилацетата с гексаном и бутилирования.

Определение цигалофопа в почве проводится после его экстракции смесью ацетонитрила с водой и соляной кислотой, из зерна и соломы риса – подкисленным ацетоном, очистки экстрактов перераспределением между двумя несмешивающимися фазами с последующим бутилированием и очисткой проб на колонках с флоризилом.

Идентификация бутилового эфира цигалофопа основывается на масс-спектрах характеристичных ионов, соотношении их интенсивностей и времени удерживания, а количественное определение – методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность метода достигается за счет использования тандемного масс-спектрометрического детектора, регистрирующего одновременно несколько специфичных ионов, характеризующих вещество.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические класса точности – специальный (I) с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные общего назначения класса точности – средний (III) с наибольшим пределом взвешивания до 400 г и пределом допустимой погрешности ± 0,5 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные на 10, 50, 100 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
pH-метр/милливольтметр с диапазоном измерения 0—14 pH; ± 1 999 мВ	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Хромато-масс-спектрометрическая система, включающая: – газовый хроматограф с испарителем для ввода проб с делением/без деления потока и капиллярной колонкой, соединенный с тандемным масс-спектрометрическим детектором типа тройная квадруполь с диапазоном масс (m/z) 1,2—1 050 а.е.м., разрешением 0,7—2,5 а.е.м., скоростью сканирования до 6 250 а.е.м./с, чувствительностью при ионизации электронным ударом в режиме полного сканирования не ниже 300 : 1 (1 фг октафторнафталина по массе m/z 272) – компьютер с программным обеспечением, которое осуществляет управление и контроль всеми физическими параметрами, требуемыми для согласованной работы всех систем прибора, обработку данных, включая калибровку, визуализацию спектров, автоматические количественные расчеты, архивирование данных, создание и использование библиотек масс-спектров	
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Примечание. Допускается использование других средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Цигалофоп-бутил, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,9 %	CAS 122008-85-9
Цигалофоп, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,4 %	CAS 122008-78-0
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Бутанол, ч	ГОСТ 6006—78
Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости)	ГОСТ 6709—72
Гелий, очищенный	ТУ 51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцовокислый, чда	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Кислота серная, хч	ГОСТ 4204—77
Кислота соляная, хч	ГОСТ 3118—77
Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Натрия гидрокарбонат, хч	ГОСТ 4201—79
Флоризил (магния силикат, 99 %, CAS 1343-88-0) для колоночной хроматографии, зернение 60/100 меш	
Этилацетат, чда	ГОСТ 22300—76
Эфир метил-трет-бутиловый (МТБЭ), чда, марка «А»	ТУ 38.103704—90

Примечание: Допускается использование других реактивов с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аппарат для встряхивания проб с возвратно-поступательным направлением колебаний, с максимальной загрузкой 10 кг, с амплитудой колебаний 30 мм и скоростью от 10 до 300 колебаний в минуту

Банки полипропиленовые с крышками для экстракции вместимостью 250 $см^3$

Блок нагревательный сухой с регулируемой температурой, пределом 150 °С	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Виалы объемом 2 $см^3$, закрываемые завинчивающейся или запрессовывающейся крышкой с тефлонированной резиновой прокладкой, прокалываемой микрошприцем для автоматического дозатора проб	
Виалы с тефлоновыми прокладками, стеклянные, объемом не менее 40 $см^3$	
Воронки делительные на 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные стеклянные	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный вакуумный с ручным подъемником, с диагональным конденсором и объемом испарительной колбы от 50 до 3 000 $см^3$, с изменяемой скоростью вращения штока испарителя от 5 до 240 об./мин, с водяной баней с антикоррозионным покрытием объемом 5 $дм^3$ и с диапазоном температур от 20 до 100 °С	
Колбы конические плоскодонные на 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 и 4 000 $см^3$ ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла с внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, с неподвижной фазой (5 % – фенил- и 95 % – метилсилоксана) и толщиной пленки 0,25 мкм	
Насос диафрагменный, химически стойкий на 100 % с мощностью электропривода 245 Вт, предельным вакуумом 100 мбар/абс., с избыточным давлением 1 бар и скоростью откачки 34 $дм^3$/мин	
Стаканы стеклянные термостойкие объемом 100—2 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4 000 $см^3$ и приемной конической колбой объемом 1 000 $см^3$	

Фильтры обеззоленные нейтральные, быстро фильтрующие диаметром 11 см, зольность одного фильтра 0,00072 г	ТУ-6-09-1678—86
Центрифуга лабораторная настольная с максимальным рабочим числом оборотов 4 000 об./мин, с рабочим объемом ротора 200 $см^3$ × 4 ячейки, выбираемый временной диапазон работы от 0 до 100 мин и с набором полипропиленовых банок емкостью 200 $см^3$	

Примечание. 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—09, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф и масс-спектрометр.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—90 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

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы на газожидкостном хроматографе с масс-спектрометром, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

– процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С, относительной влажности не более 80 % и нормальном атмосферном давлении;

– выполнение измерений на газовом хроматографе с масс-спектрометром проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка колонок с флоризилом для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках с флоризилом, установление градуировочной характеристики.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 часов. Затем ацетонитрил сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей.

Ацетонитрил перегоняют при температуре 81,5 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 81,5 °С, отбрасывают.

7.1.2. Очистка ацетона

Ацетон помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм^3. Ацетон перегоняют при температуре 56,2 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 56,2 °С, отбрасывают.

7.1.3. Очистка метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ)

Метил-трет-бутиловый эфир, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 часов. Затем МТБЭ сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей.

МТБЭ перегоняют при температуре 55,2 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 55,2 °С, отбрасывают.

7.1.4. Очистка гексана

Гексан, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 часов. Затем гексан сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей.

Гексан перегоняют при температуре 68,7 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 68,7 °С, отбрасывают.

7.1.5. Приготовление бидистиллированной воды

Дистиллят помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 $см^3$ аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцовокислый калий из расчета 1 $г/дм^3$ и кипятят в течение 6 часов.

Собирают фракции, отогнанные при температуре 100,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 100,0 °С, отбрасывают.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление рабочих растворов

7.2.1.1. *Приготовление раствора 1,2 М соляной кислоты*

Мерным цилиндром отбирают 100 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и осторожно переносят в мерную колбу на 1 000 $см^3$, куда предварительно наливают около 400 $см^3$ дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой).

7.2.1.2. *Приготовление подкисленного ацетона*

Ацетон подкисляется 1,2 М соляной кислотой в соотношении 80/20 (об./об.) соответственно.

7.2.1.3. *Приготовление смеси для экстракции ацетонитрил–вода–соляная кислота*

Смесь ацетонитрил–вода–соляная кислота готовят в соотношении 80/20/1 (об./об./об.) соответственно.

7.2.1.4. *Приготовление смеси для экстракции этилацетат–гексан*

Смесь этилацетат–гексан готовят в соотношении 50/50 (об./об.) соответственно.

7.2.1.5. *Приготовление раствора 4 н серной кислоты*

Мерным цилиндром отбирают 112 $см^3$ концентрированной серной кислоты и осторожно переносят в мерную колбу объемом 1 000 $см^3$, куда предварительно наливают около 300 $см^3$ дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки. Раствор готовят под тягой, строго соблюдая технику безопасности.

7.2.1.6. *Приготовление 4%-го раствора серной кислоты в бутаноле (бутилирующая смесь)*

Мерной пипеткой отбирают 4 $см^3$ концентрированной серной кислоты и осторожно переносят в мерную колбу объемом 100 $см^3$, куда предварительно наливают около 60 $см^3$ бутанола. Затем раствор пере-

мешивают и доводят бутанолом объем в колбе до метки. Раствор готовят под тягой, строго соблюдая технику безопасности.

7.2.1.7. *Приготовление 5%-го раствора гидрокарбоната натрия*

Переносят 50 г гидрокарбоната натрия в мерную колбу на 1 000 см^3, добавляют 200—300 см^3 дистиллированной воды, перемешивают содержимое до полного растворения и доводят водой объем в колбе до метки.

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов цигалофопа

7.2.2.1. *Стандартный раствор № 1 с концентрацией цигалофопа 1,0 мг/см^3*

Взвешивают 50 мг цигалофопа в мерной колбе объемом 50 см^3. Навеску растворяют в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике в течение 4 месяцев.

7.2.2.2. *Стандартный раствор № 2 с концентрацией цигалофопа 10,0 мкг/см^3*

Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике в течение 1 месяца.

7.2.2.3. *Стандартные растворы с концентрацией цигалофопа 2,5; 1,0; 0,5; 0,25; 0,2 и 0,1 мкг/см^3 для внесения в контрольные образцы*

Методом последовательного разведения стандартного раствора № 2 ацетоном готовят растворы, содержащие 2,5; 1,0; 0,5; 0,25; 0,2 и 0,1 мкг/см^3 цигалофопа, и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы матриц. Стандартные растворы для внесения в контрольные образцы хранятся в холодильнике не более 1 месяца.

7.2.2.4. *Приготовление стандартных растворов бутилового эфира цигалофопа для установления градуировочной характеристики*

7.2.2.4.1. *Стандартный раствор № 3 бутилового эфира цигалофопа с концентрацией 1,0 мкг/см^3*

Из стандартного раствора № 2 с концентрацией цигалофопа 10,0 мкг/см^3 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в виалу объемом 40 см^3, удаляют растворитель током теплого воздуха и проводят бутилирование, как указано в п. 7.4. После бутилирования получают стандартный раствор № 3 бутилового эфира цигалофопа с концентрацией по цигалофопу 1,0 мкг/см^3. Стандартный раствор бутилового эфира № 3

используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике в течение 1 месяца.

7.2.2.4.2. *Стандартный раствор № 4 бутилового эфира цигалофопа с концентрацией 0,5 мкг/см^3*

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки гексаном. Получают стандартный раствор № 4 бутилового эфира цигалофопа с концентрацией по цигалофопу 0,5 мкг/см^3. Стандартный раствор бутилового эфира № 4 используется для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике в течение 1 месяца.

7.2.2.4.3. *Стандартный раствор № 5 бутилового эфира цигалофопа с концентрацией 0,2 мкг/см^3*

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 2 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки гексаном. Получают стандартный раствор № 5 бутилового эфира цигалофопа с концентрацией по цигалофопу 0,2 мкг/см^3. Стандартный раствор бутилового эфира № 5 используется для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике в течение 1 месяца.

7.2.2.4.4. *Стандартный раствор № 6 бутилового эфира цигалофопа с концентрацией 0,1 мкг/см^3*

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки гексаном. Получают стандартный раствор № 6 бутилового эфира цигалофопа с концентрацией по цигалофопу 0,1 мкг/см^3. Стандартный раствор бутилового эфира № 6 используется для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике в течение 1 месяца.

7.2.2.4.5. *Стандартный раствор № 7 бутилового эфира цигалофопа с концентрацией 0,05 мкг/см^3*

Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки гексаном. Получают стандартный раствор № 7 бутилового эфира цигалофопа с концентрацией по цигалофопу 0,05 мкг/см^3. Стандартный раствор бутилового эфира № 7 используется для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике в течение 1 месяца.

7.2.3. Приготовление градуировочных растворов цигалофоп-бутила

7.2.3.1. *Стандартный раствор № 1А с концентрацией цигалофоп-бутила 1,0 мг/см^3*

Взвешивают 50 мг цигалофоп-бутила в мерной колбе объемом 50 см^3. Навеску растворяют в ацетоне и доводят объем до метки ацето-

ном. Полученный стандартный раствор № 1А используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1А хранится в холодильнике в течение 4 месяцев.

7.2.3.2. *Стандартный раствор № 2А с концентрацией цигалофоп-бутила 10,0 мкг/см^3*

Из стандартного раствора № 1А отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 2А используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике в течение 1 месяца.

7.2.3.3. *Стандартный раствор № 3А с концентрацией цигалофоп-бутила 1,0 мкг/см^3*

Из стандартного раствора № 2А отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки гексаном. Стандартный раствор № 3А используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике в течение 1 месяца.

7.2.3.4. *Стандартный раствор № 4А с концентрацией цигалофоп-бутила 0,5 мкг/см^3*

Из стандартного раствора № 3А отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки гексаном. Стандартный раствор № 4А используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике в течение 1 месяца.

7.2.3.5. *Стандартный раствор № 5А с концентрацией цигалофоп-бутила 0,2 мкг/см^3*

Из стандартного раствора № 3А отбирают пипеткой 2 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки гексаном. Стандартный раствор № 5А используется для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике в течение 1 месяца.

7.2.3.6. *Стандартный раствор № 6А с концентрацией цигалофоп-бутила 0,1 мкг/см^3*

Из стандартного раствора № 3А отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки гексаном. Стандартный раствор № 6А используется для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике в течение 1 месяца.

7.2.3.7. *Стандартный раствор № 7А с концентрацией цигалофоп-бутила 0,05 мкг/см^3*

Из стандартного раствора № 4А отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки гексаном. Стандартный раствор № 7А используется для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике в течение 1 месяца.

7.2.3.8. *Стандартные растворы с концентрацией цигалофоп-бутила 5,0; 2,0; 1,0 и 0,5 мкг/см^3 для внесения в контрольные образцы*

Методом последовательного разведения стандартного раствора № 2А ацетоном готовят растворы, содержащие 5,0; 2,0; 1,0 и 0,5 мкг/см^3 цигалофоп-бутила, и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы воды. Стандартные растворы для внесения в контрольные образцы хранятся в холодильнике не более 1 месяца.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика квалифицирующих ионов от концентрации цигалофопа в виде бутилового эфира или цигалофоп-бутила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки бутилового эфира цигалофопа или цигалофоп-бутила с концентрацией 0,5; 0,2; 0,1 и 0,05 мкг/см^3.

В испаритель хроматографа водят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости площади пика квалифицирующих ионов (*Responce*) от концентрации цигалофопа в виде бутилового эфира или цигалофоп-бутила в растворе в мкг/см^3.

7.4. Бутилирование

К сухому остатку в виале прибавляют 1 см^3 4%-го раствора концентрированной серной кислоты в бутаноле (бутилирующей смеси). Виалу плотно закрывают крышкой, помещают в нагревательный блок для виал и оставляют на 5 минут при температуре 100 °С. По истечении времени виалу вынимают из блока, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 10 см^3 гексана и 20—25 см^3 бидистиллированной воды. Смесь интенсивно встряхивают и выдерживают до полного разделения фаз в виале. Верхний гексановый слой содержит бутиловый эфир цигалофопа.

7.5. Подготовка колонки с флоризилом для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения бутилового эфира цигалофопа на ней

7.5.1. Подготовка колонки с флоризилом для очистки экстракта

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 4 г флоризила с зернением 60/100 меш и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. На слой флоризила наносят слой безводного сернокислого натрия толщиной 1 см.

В день использования колонку промывают 10 см^3 ацетона, высушивают и вновь промывают 10 см^3 гексана, смывы отбрасывают.

7.5.2. Проверка хроматографического поведения бутилового эфира цигалофопа на колонке с флоризилом

В стакан объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора бутилового эфира цигалофопа в гексане с концентрацией по цигалофопу 0,5 мкг/см^3, добавляют 4 см^3 гексана, перемешивают и наносят на подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше 35 °С. Исходный стакан обмывают 10 см^3 гексана и наносят на колонку. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше 35 °С. Затем колонку последовательно промывают двумя порциями по 5 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 10 : 1 и тремя порциями по 5 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С.

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

Определяют фракции, содержащие бутиловый эфир цигалофопа, полноту смывания с колонки и необходимый объём элюата.

Изучение поведения бутилового эфира цигалофопа на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии флоризила.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб проводится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» № 2051—79 от 21.08.79, а также в соответствии с ГОСТ 31861—12 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.3.01—83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 28168—89 «Почвы. Отбор проб», ГОСТ 13586.3—83 «Зерно. Правила

приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р ИСО 6497—11 «Корма для животных. Отбор проб».

Пробы воды хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более 10 суток.

Для длительного хранения проб почвы, почву подсушивают при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Сухие почвенные образцы могут храниться в темной таре в течение года. Перед анализом сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

Отобранные пробы зерна и соломы подсушивают до стандартной влажности и хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

9. Выполнение определения

9.1. Вода

9.1.1. Экстракция цигалофоп-бутила

Пробу воды объемом 100 $см^3$ помещают в делительную воронку объемом 250 $см^3$.

Цигалофоп-бутил экстрагируют тремя порциями гексана объемом по 20 $см^3$, встряхивая каждый раз делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний гексановый слой в концентраторе объемом 250 $см^3$ собирают через слой безводного сульфата натрия, а нижний водный слой сливают в стакан объемом 250 $см^3$.

После третьей экстракции водную фазу, содержащую цигалофоп, возвращают в делительную воронку, а объединенный гексановый экстракт, содержащий цигалофоп-бутил, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С. Сухой остаток в концентраторе растворяют в 10 $см^3$ гексана и вводят в хроматограф 1 $мм^3$ раствора.

9.1.2. Экстракция цигалофопа

К оставшейся водной фазе в делительной воронке в п. 9.1.1 добавляют 15 г хлорида натрия и растворяют его путем встряхивания. Подкисляют водную фазу 1 $см^3$ концентрированной серной кислотой.

Цигалофоп экстрагируют тремя порциями по 20 $см^3$ каждая смеси этилацетата с гексаном в соотношении 50 : 50, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз нижний водный слой сливают в стакан объемом 250 $см^3$, а верхний слой объединяют в концентраторе объемом 250 $см^3$, собирая его через слой безводного сульфата натрия. Объединенный экстракт выпаривают на рота-

ционном вакуумном испарителе досуха при температуре водяной бани не выше 35 °С.

9.1.3. Бутилирование экстракта

Сухой остаток, полученный по п. 9.1.2, последовательно переносят тремя порциями МТБЭ по 3 $см^3$ каждая в виалу объемом 40 $см^3$ и высушивают током теплого воздуха. Проводят бутилирование, как указано в п. 7.4.

После бутилирования из верхнего гексанового слоя 1 $мм^3$ раствора вводят в хроматограф.

9.2. Почва

9.2.1. Экстракция

Образец почвы массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ смеси для экстракции ацетонитрил–вода–соляная кислота в соотношении 80 : 20 : 1 и помещают на аппарат для встряхивания проб на 60 мин. Затем пробу центрифугируют в течение 5 мин при скорости 4 000 оборотов в минуту. Супернатант фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в концентратор объемом 250 $см^3$ и выпаривают до водного остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С.

9.2.2. Очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К водному остатку, полученному по п. 9.2.1, добавляют 100 $см^3$ дистиллированной воды, обмывают стенки концентратора и переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$. Добавляют в делительную воронку 15 г хлорида натрия, растворяя его путем встряхивания.

Цигалофоп экстрагируют тремя порциями МТБЭ по 20 $см^3$ каждая, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз нижний водный слой отбрасывают, а верхний эфирный слой объединяют в плоскодонной колбе объемом 250 $см^3$.

Переэкстрагируют цигалофоп из объединенного эфирного экстракта двумя порциями 5%-го раствора гидрокарбоната натрия по 20 $см^3$ каждая, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз нижний водный слой собирают в плоскодонную колбу объемом 250 $см^3$. После второй экстракции эфир отбрасывают, а объединенную содовую фракцию переносят в чистую делительную воронку и подкисляют 4 н раствором серной кислоты до значения pH = 1 (~ 7 $см^3$). Смесь дегазируют. (**Осторожно! Возможно разбрызгивание раствора!**). Добавляют в воронку 15 $см^3$ смеси этил-

ацетата с гексаном в соотношении 50 : 50 и встряхивают смесь в течение 1—2 мин. После полного разделения фаз нижний водный слой сливают в стакан объемом 250 см^3, а верхний слой – в концентратор объемом 250 см^3, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Водную фазу возвращают в делительную воронку и повторяют процедуру еще два раза с тем же объемом смеси этилацетата с гексаном. Экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре водяной бани не выше 35 °С.

9.2.3. Бутилирование экстракта

Сухой остаток, полученный по п. 9.2.2, последовательно переносят тремя порциями МТБЭ по 3 см^3 каждая в виалу объемом 40 см^3 и высушивают током теплого воздуха. Проводят бутилирование, как указано в п. 7.4. После охлаждения виалы до комнатной температуры добавляют 2 см^3 гексана и 20—25 см^3 бидистиллированной воды. Смесь интенсивно встряхивают и выдерживают до полного разделения фаз в виале. Из верхнего гексанового слоя 1 мм^3 раствора вводят в хроматограф.

9.3. Зерно риса

9.3.1. Экстракция

Образец измельченного зерна риса массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 см^3, добавляют 100 см^3 подкисленного ацетона и помещают на аппарат для встряхивания проб на 60 мин. Затем пробу центрифугируют в течение 5 мин при скорости 4 000 оборотов в минуту. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 см^3 через бумажный фильтр низкой плотности и выпаривают до водного остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С.

9.3.2. Очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К водному остатку, полученному по п. 9.3.1, добавляют 100 см^3 воды и проводят очистку экстракта по схеме, указанной в п. 9.2.2.

9.3.3. Бутилирование экстракта

Сухой остаток, полученный по п. 9.3.2 последовательно переносят тремя порциями МТБЭ по 3 см^3 каждая в виалу объемом 40 см^3 и высушивают током теплого воздуха. Проводят бутилирование, как указано в п. 7.4.

9.3.4. Очистка экстракта на колонке с флоризилом

Из верхнего (гексанового) слоя в виале, полученного в п. 9.3.3, отбирают 5 см^3 и наносят на заранее подготовленную колонку с флоризилом.

Промывают колонку 10 см^3 гексана, смыв отбрасывают. Наносят на колонку 10 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 10 : 1, смыв отбрасывают. Пропускают через колонку 10 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1, элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3 и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С досуха.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 1 см^3 гексана и вводят в хроматограф 1 мм^3 раствора.

9.4. Солома риса

9.4.1. Экстракция

Образец измельченной соломы риса массой 5 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, добавляют 100 см^3 подкисленного ацетона и помещают на аппарат для встряхивания проб на 60 мин. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 см^3 через бумажный фильтр низкой плотности и выпаривают до водного остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С.

Далее проводят очистку полученного экстракта по схеме, указанной в п. 9.3.2—9.3.4.

Сухой остаток растворяют в 2,5 см^3 гексана и 1 мм^3 раствора вводят в хроматограф.

9.5. Условия хроматографирования

Хромато-масс-спектрометрическая система, включающая:

– газовый хроматограф с испарителем для ввода проб с делением/без деления потока и капиллярной колонкой, соединенный с тандемным масс-спектрометрическим детектором типа тройная квадруполь с диапазоном масс (m/z) 1,2—1 050 а.е.м., разрешением 0,7—2,5 а.е.м., скоростью сканирования до 6 250 а.е.м./с, чувствительностью при ионизации электронным ударом в режиме полного сканирования не ниже 300 : 1 (1 фг октафторнафталина по массе 272 ион);

– компьютер с программным обеспечением, которое осуществляет управление и контроль всеми физическими параметрами, требуемыми для согласованной работы всех систем прибора, обработку данных, включая калибровку, визуализацию спектров, автоматические количественные расчеты, архивирование данных, создание и использование библиотек масс-спектров.

Режим хроматографа

Колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла с внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, с неподвижной фазой (5 % – фенил- и 95 % – метилсилоксана) и толщиной пленки 0,25 мкм.

Температура испарителя – 260 °С, тип газа гелий, давление 13,6 psi, режим ввода без деления потока (сплитлесс), выдержка 1,0 мин, поток продувки 50 $см^3$/мин.

Программированный нагрев колонки с 110 °С (выдержка 1 мин) по 20 град/мин до 270 °С (выдержка 2,5 мин) и по 15 град/мин до 295 °С (выдержка 3 мин), режим постоянный поток, поток через колонку 1,2 $см^3$/мин, средняя скорость 41,0 см/с.

Температура устройства сопряжения хроматографа с масс-спектрометрическим детектором 280 °С.

Режим масс-спектрометра

Температура ионного источника 230 °С, температура квадруполей 150 °С.

Режим ионизации – электронный удар, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

Ток эмиссии: 35 мкА.

Режим сканирования – мониторинг множественных реакций (MRM). Количественный переход 256,2 → 120,1 m/z, время сканирования 10 мс, энергия соударения 10 В, подтверждающий переход 120,1 → 91 m/z, время сканирования 10 мс, энергия соударения 15 В.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор бутилового эфира цигалофопа с концентрацией 0,5 мкг/$см^3$, соответственно разбавляют.

Линейность детектирования сохраняется в пределах – 0,05—0,5 нг.

10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется компьютерное программное обеспечение химического анализа, которое входит в хроматографическую систему.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание цигалофоп-бутила и цигалофопа в пробах рассчитывают по формуле без учета полноты извлечения вещества из проб:

$$X = \frac{S_{пр} \cdot A \cdot V}{100 \cdot S_{ст} \cdot m} \cdot P \text{, где}$$

X – содержание цигалофоп-бутила или цигалофопа в пробе, мг/кг или мг/дм^3;

$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мВ;

$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мВ;

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

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

m – масса анализируемого образца, г (см^3);

P – содержание цигалофоп-бутила или цигалофопа 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:

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

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

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

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:

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

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

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

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

* 0,01 мг/кг – предел обнаружения.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений, а также контроль стабильности градуировочной характеристики 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 градуировочных характеристик проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочных характеристик проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание цигалофоп-бутила или цигалофопа в виде бутилового эфира в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,05 до 0,5 мкг/см^3.

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

$$A = \frac{(X - C)100}{C} \leq 7$$ – для цигалофопа и 4 – для цигалофоп-бутила, где

X – концентрация цигалофоп-бутила или цигалофопа в виде бутилового эфира контрольного измерения, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора цигалофоп-бутила или цигалофопа в виде бутилового эфира в гексане, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

7 (4) – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 7 – для цигалофопа и 4 – для цигалофоп-бутила, 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 цигалофоп-бутила или цигалофопа в виде бутилового эфира, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют 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:

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

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

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

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 условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

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

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

Определение остаточных количеств цигалофоп-бутила в воде и цигалофопа в воде, почве, зерне и соломе риса методом капиллярной газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания
МУК 4.1.3516—17

Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 31.10.18

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,75

Тираж 150 экз. Заказ 52

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
Федеральным центром гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

gost.e-ecolog.ru