Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств диметахлора в воде, почве, семенах, масле рапса и основных его метаболитов – метансульфоната и оксаламовой кислоты в воде и почве хроматографическими методами

Методические указания
МУК 4.1.2371-08

Издание официальное

Москва • 2009

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благопо.лучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств диметахлора в воде, почве, семенах, масле рапса и основных его метаболитов – метансульфоната и оксаламовой кислоты в воде и почве хроматографическими методами

Методические указания
МУК 4.1.2371-08

ББК 51.21
О 60

О 60 Определение остаточных количеств диметахлора в воде, почве, семенах, масле рапса и основных его метаболитов – метансульфоната и оксаламовой кислоты в воде и почве хроматографическими методами. Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Рос потребнадзора, 2009. – 30 с.

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Волкова В.Н., Горячева Л.В.).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 3 апреля 2008 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 16 июня 2008 г.

4. Введены в действие с 5 сентября 2008 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 **Печ. л. 2,0.**

Тираж 200 экз.

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

Тиражировано 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

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

Г.Г. Онищенко

«16» июня 2008 г.

Дата введения: 5 сентября 2008 г.

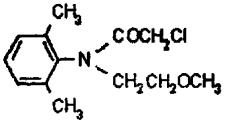
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств диметахлора в воде, почве, семенах, масле рапса и основных его метаболитов – метансульфоната и оксаламовой кислоты в воде и почве хроматографическими методами

Методические указания
МУК 4.1.2371–08

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения остаточных количеств диметахлора в воде, почве, семенах и масле рапса в диапазонах 0,005 – 0,05 мг/дм^3; 0,025 – 0,25 мг/кг; 0,01 – 0,1 мг/кг и 0,01 – 0,1 мг/кг, соответственно, а также метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения его основных метаболитов - метансульфоната и оксаламовой кислоты в воде и почве в диапазонах 0,005 – 0,05 мг/дм^3 и 0,025 – 0,25 мг/кг, соответственно.

Диметахлор (CGA 17020)
2-хлор-N-(2-метоксиэтил)ацет-2',6'-ксилидид (IUPAC)



$C_{13}H_{18}ClNO_2$
Мол. масса 255.8

Твердый (кристаллический) порошок без цвета и запаха. Давление паров - 1,5 мПа (при 25 °С). Плотность 1,23 (при 22°С). Температура

кипения ~ 320°С. Растворимость в воде – 2,3 г/дм^3 (pH 4-10, при 25 °С). Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 25°С): октанол-440, ацетон>500, толуол>500, гексан-42, этилацетат>500, метанол>500, дихлорметан>500. Гидролитически стабилен при pH 5, 7 и 9 (DT50 > 200 дней).

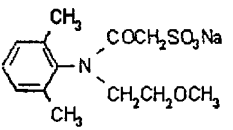
Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс - > 2000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - > 2000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс - > 4,45 мг/дм^3 (4 ч).

Основными продуктами метаболизма диметахлора в воде и почве являются метансульфонат и оксаламовая кислота.

Метансульфонат диметахлора (CGA 354742)

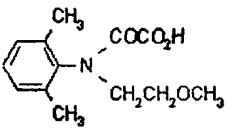
[N-(2,6-диметилфенил)- N-(2-метоксиэтил)карбамоил]метансульфонат натрия (IUPAC)



$_3H_{18}NO_5SNa$
Мол. масса 323.4

Оксаламовая кислота диметахлора (CGA 50266)

N-(2,6-диметилфенил)-N-(2-метоксиэтил)оксаминовая кислота (IUPAC)



$C_{13}H_{17}NO_4$
Мол. масса 251.3

Область применения:

Диметахлор - высокоэффективный почвенный гербицид, применяемый для подавления широкого спектра однолетних злаковых и двудольных сорняков на масличном рапсе.

Рекомендуемые гигиенические нормативы:

ПДК в воде водоемов - 0,01 мг/дм^3 (органолепт.)

ОДК в почве – 0,07 мг/кг

МДУ в семенах и масле рапса - 0,01 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 таблице 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ±δ, % P=0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
диметахлор					
Вода	от 0,005 до 0,01 вкл.	100	5,3	15	18
	более 0,01 до 0,05 вкл.	50	10,3	29	34
Почва	от 0,025 до 0,1 вкл.	50	9,6	27	32
	более 0,1 до 0,25 вкл.	25	10,2	29	34
Семена рапса	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	5,0	14	17
Масло рапса	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	4,6	13	16
метансульфонат					
Вода	от 0,005 до 0,01 вкл.	100	3,3	9	11
	более 0,01 до 0,05 вкл.	50	4,2	12	14
Почва	от 0,025 до 0,1 вкл.	50	6,9	19	23

	более 0,1 до 0,25 вкл.	25	8,6	24	28
оксаламовая кислота					
Вода	от 0,005 до 0,01 вкл.	100	4,2	12	14
	более 0,01 до 0,05 вкл.	50	4,4	12	15
Почва	от 0,025 до 0,1 вкл.	50	7,5	21	25
	более 0,1 до 0,25 вкл.	25	7,5	21	25

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

Таблица 2

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/дм^3, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3, мг/кг	Среднее значение определения %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
диметахлор					
Вода	0,005	0,005 – 0,05	87,86	7,0	3,7
Почва	0,025	0,025-0,25	89,41	8,6	4,6
Семена рапса	0,01	0,01 – 0,1	91,65	3,7	2,0
Масло рапса	0,01	0,01 – 0,1	84,36	3,6	1,9
метансульфонат					
Вода	0,005	0,005 – 0,05	95,75	3,3	1,8
Почва	0,025	0,025-0,25	85,38	6,3	3,4

оксаламовая кислота					
Вода	0,005	0,005 – 0,05	90,49	3,4	1,8
Почва	0,025	0,025-0,25	76,96	5,2	2,8

2. Метод измерений

Методика основана на определении диметахлора с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным или масс-селективным детектором (ЭЗД/МСД) после экстракции из анализируемых проб семян и масла рапса ацетонитрилом, почвы – смесью метанол-вода при кипячении, очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с флорисилом. Остаточные количества метансульфоната и оксаламовой кислоты определяют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором после экстракции метансульфоната из образцов почвы - смесью метанол-вода при кипячении, оксаламовой кислоты - последовательно водой, затем разбавленной серной кислотой, очистки экстрактов на концентрирующих патронах Sep Pak Plus C18.

Для концентрирования и очистки проб воды использованы патроны Sep Pak Plus C18.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электоронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану 5 х 10^{-14} г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер в Государственном реестре средств измерений 14516-95
Газовый хроматограф «Agilent Technologies 6890N», снабженный масс-селективным детектором 5975 С, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Waters, США)	Номер в Государственном реестре средств измерений 15311-02

Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц типа МШ-1М, вместимостью 1 мм^3	ТУ 2 833 105
Колбы мерные 2-100-2 вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 см^3	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой вместимостью 5 см^3	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 250 и 1000 см^3	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Диметахлор, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,4% (фирма «Сингента»)	
Метансульфонат, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 93% (фирма «Сингента»)	
Оксаламовая кислота, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 90% (фирма «Сингента»)	
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293
Гелий высокой чистоты, из баллона	ТУ 0271-001-45905715-02
Аммоний уксуснокислый (ацетат), хч	ГОСТ 3117
Ацетонитрил, осч «УФ-210 нм"	ТУ 6-09-14-2167-84
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6790
Калий гидроксид, осч 18-3	ОСТ 6-01301
Калий марганцовокислый (перманганат калия)	ГОСТ 20490
Кислота орто-фосфорная, хч, 85%	ГОСТ 6552
Кислота серная, хч	ГОСТ 4204
Кислота соляная, хч	ГОСТ 3118
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995
Натрий сернокислый безводный, хч	ГОСТ 4166-78
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-4521-77
Флорисил для колоночной хроматографии, 60-100 меш («Serva»)	
Уксусная кислота ледяная, хч	ГОСТ 61-75
Этиловый эфир уксусной кислоты, ректификованный	ГОСТ 22300
Эфир диэтиловый (для наркоза)	Фармакопея СССР

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

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	
Баня ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	
Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные или фильтры из хроматографической бумаги Ватман 3ММ	ТУ 6-09-2678-77
Воронка Бюхнера	ГОСТ 0147
Воронки делительные вместимостью 100, 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 9737
Воронки конусные диаметром 40-45 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колба Бунзена	ГОСТ 56145
Колбы плоскодонные вместимостью 100, 250, 400–500 $см^3$	ГОСТ 9737
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 50, 100 и 500 $см^3$	ГОСТ 9737
Колонка стеклянная для препаративной хроматографии длиной 25 см, внутренним диаметром 10-12 мм	
Мельница лабораторная электрическая	ТУ 46-22-236-79
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 10696
Патроны для твердофазной экстракции Sep-Pak Plus C 18 (Waters, США), объем сорбента 0,8 $см^3$	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Стаканы химические с носиком, вместимостью 100 и 150 $см^3$	ГОСТ 25336
Сито с диаметром отверстий 1мм	
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	
Хроматографическая колонка капиллярная DB-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	
Хроматографическая колонка капиллярная ZB-50, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм	
Хроматографическая колонка капиллярная HP-5MS, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм	

Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50 – 100 мм^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 $(20\pm5)^0$С и относительной влажности не более 80%.
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, градуировочных растворов и растворов внесения, установление градуировочных характеристик, подготовка колонки с флорисилом и концентрирующих патронов для очистки экстрактов, проверка хроматографического поведения диметахлора на колонке.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. 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.

7.1.2. 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.

7.1.3. Очистка ацетонитрила

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

7.2. Приготовление 2 N раствора гидроксида калия

В мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают 28 г гидроксда калия, растворяют в 100 – 150 $см^3$ деионизованной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление 0,1% раствора марганцовокислого калия

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,1 г марганцовокислого калия, растворяют в 50-70 $см^3$ деионизованной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.4. Приготовление 0,1 М раствора серной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 400 - 500 $см^3$ деионизованной воды, вносят 5,6 $см^3$ концентрированной серной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.5. Приготовление 1,5 М раствора хлорида натрия

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 87,75 г хлорида натрия, растворяют в 500-700 $см^3$ деионизованной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.6. Приготовление 0,05 М раствора ацетата аммония

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 3,85 г ацетата аммония, растворяют в 500-700 $см^3$ деионизованной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.7. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 820 $см^3$ 0,05 М раствора ацетата аммония, добавляют 1 $см^3$ орто-фосфорной кислоты и 180 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.8. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.7) в течение 30 минут при скорости подачи растворителя 1 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.9. Подготовка смеси растворителей для приготовления градуировочных растворов и растворения образцов

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 1000 $см^3$ 0,05 М раствора ацетата аммония, добавляют 6,5 $см^3$ орто-фосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.10. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.10.1. Исходный раствор диметахлора для градуировки (концентрация 250 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,025 г диметахлора, растворяют в 50 - 60 см^3 этилацетата, доводят этилацетатом до метки, тщательно перемешивают.

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

7.10.2. Раствор № 1 диметахлора для градуировки (концентрация 25 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора диметахлора с концентрацией 250 мкг/см^3 (п. 7.10.1.), разбавляют гексаном до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4-6 °С в течение месяца.

7.10.3. Рабочие растворы № 2 – 5 диметахлора для градуировки (концентрация 0.25 – 2.5 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1.0; 2.0; 4.0 и 10.0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 25 мкг/см^3 (п. 7.10.2.), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией диметахлора 0.25, 0.5, 1.0 и 2.5 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4-6 °С в течение 14-ти дней.

7.10.4. Исходный раствор диметахлора для внесения (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г диметахлора, растворяют в 50 - 60 см^3 метанола, доводят метанолом до метки, тщательно перемешивают.

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

7.10.5. Раствор № 1 диметахлора для внесения (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10,0 см^3 исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.10.4.), доводят до метки метанолом, тщательно перемешивают.

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

Исходный раствор и раствор № 1 используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения диметахлора методом «внесено-найдено», а также контроле качества результатов измерений методом добавок.

7.10.6. Исходный раствор метансульфоната для градуировки и внесения (концентрация 100 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 0,0100 г метансульфоната, добавляют 50-70 см^3 метанола, помещают на ультразвуковую баню на 1 мин для растворения, доводят метанолом до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранят в морозильной камере при температуре ниже -18^{0}С в течение 3-х месяцев.

Растворы № 1-5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

7.10.7. Раствор № 1 метансульфоната для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного градуировочного раствора метансульфоната с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.10.6.), разбавляют метанолом до метки, перемешивают. Раствор хранится в холодильнике при температуре 4-6 °С в течение месяца.

Исходный раствор и раствор № 1 используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения метансульфоната методом «внесено-найдено», а также контроле качества результатов измерений методом добавок.

7.10.8. Рабочие растворы № 2 – 5 метансульфоната для градуировки (концентрация 0.1 –1.0 мкг/см^3) В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1.0, 2.0, 5.0 и 10.0 см^3 градуировочного раствора №1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.10.7.), доводят до метки смесью растворителей для приготовления градуировочных растворов и растворения образцов (подготовленной по п. 7.9.), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией метансульфоната 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике при температуре 4-6°С в течение 2-х недель.

7.10.9. Исходный раствор оксаламовой кислоты для градуировки и внесения (концентрация 100 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 0,0100 г оксаламовой кислоты, добавляют

50-70 $см^3$ метанола, помещают на ультразвуковую баню на 1 мин для растворения, доводят метанолом до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранят в морозильной камере при температуре ниже -18°С в течение 3-х месяцев.

Растворы № 1-5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

7.10.10. Раствор № 1 оксаламовой кислоты для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/$см^3$) В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 $см^3$ исходного градуировочного раствора оксаламовой кислоты с концентрацией 100 мкг/$см^3$ (п. 7.10.9.), разбавляют метанолом до метки, перемешивают. Раствор хранят в морозильной камере при температуре ниже -18°С в течение 3-х месяцев.

Исходный раствор и раствор № 1 используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения оксаламовой кислоты методом «внесено-найдено», а также контроле качества результатов измерений методом добавок.

7.10.11. Рабочие растворы № 2 – 5 оксаламовой кислоты для градуировки (концентрация 0.1 –1.0 мкг/$см^3$) В 4 мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ помещают по 1.0, 2.0, 5.0 и 10.0 $см^3$ градуировочного раствора №1 с концентрацией 10 мкг/$см^3$ (п. 7.10.10.), доводят до метки смесью растворителей для приготовления градуировочных растворов и растворения образцов (подготовленной по п. 7.9.), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией оксаламовой кислоты 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 мкг/$см^3$, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике при температуре 4-6°С не более 3-х дней.

7.11. Установление градуировочных характеристик

7.11.1.Определение диметахлора

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

В испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п.

9.5.1.1, 9.5.1.2. или 9.5.1.3. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика диметахлора.

Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 18 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.11.2.Определение метансульфоната и оксаламовой кислоты

Градуировочные характеристики, выражающие линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площадей пиков (мкВ·сек) от концентрации метансульфоната (или оксаламовой кислоты) в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5.2. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площади пиков метансульфоната и оксаламовой кислоты.

Градуировочные графики 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.

7.12. Подготовка колонки с флорисилом для очистки экстрактов

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 12 мм уплотняют тампоном из стекловаты, выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 4 г флорисила в 20 см^3 гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия массой 1 г. Колонка готова к работе.

7.13. Проверка хроматографического поведения диметахлора на колонке с флорисилом

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 раствора № 1 диметахлора для внесения с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.10.5.), упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 4 см^3 гексана, помещают на ультразвуковую баню на 1 мин и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.12. Колбу обмывают дважды гексаном по 2,5 см^3, которые также наносят на колонку. Промывают колонку последовательно 50 см^3 гексана, 20 см^{3}смеси гексан - этилацетат (9:1, по объему), элюаты отбрасывают.

Затем колонку промывают 50 см^3 смеси гексан-этилацетат (8:2, по объему) со скоростью 1-2 капли в сек. Фракционно (по 10 см^3) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 1 см^3 этилацетата, анализируют содержание диметахлора по п. 9.5.1.1 или 9.5.1.2.

Фракции, содержащие диметахлор, объединяют и вновь анализируют.

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

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

7.14. Подготовка концентрирующего патрона Sep Pak Plus C18 для очистки экстрактов

Патрон Sep Pak Plus C18 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 10 см^3 метанола, затем 10 см^3 деионизованной воды. Процедуру проводят с использованием вакуума, скорость потока растворителей через патрон не должна превышать 5 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 капли в сек.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями: вода - ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», почва ГОСТ 1743.01-83 «Почва, общие требования к отбору проб», ГОСТ 26950-89 «Почвы. Отбор проб», рапс - ГОСТ 10583-76 «Рапс. Требования при заготовках и поставках», ГОСТ 10852-86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 8988-2002 «Масло рапсовое. Технические условия» 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 воды, почвы, семян рапса хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более недели. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре – 18^{0}С.

Пробы масла хранят в закрытой стеклянной при температуре 4-6 °С в темноте.

Перед анализом образцы воды фильтруют через неплотный бумажный фильтр, почвы - просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм, семян рапса измельчают на лабораторной мельнице.

9. Выполнение определения

9.1. Вода

9.1.1. Определение диметахлора

Образец отфильтрованной воды объемом 100 см^3 помещают в химический стакан вместимостью 200-300 см^3, вносят 0,2 см^3 метанола и 0,5 см^3 ортофосфорной кислоты (85%), перемешивают. Затем с помощью медицинского шприца (или разряжения, создаваемого водоструйным насосом) пробу наносят на концентрирующий патрон Sep Pak Plus C18, подготовленный по п. 7.14. со скоростью пропускания раствора 1-2 капли в сек. После завершения концентрирования пробы па-

трон промывают 5 см^3 деионизованной воды, элюат отбрасывают. Патрон освобождают от следов влаги (осушают) с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом. Действующее вещество элюируют с патрона 30 см^3 смеси метанол-хлористый метилен (1:9, по объему), собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 100-150 см^3, упаривают досуха, остаток растворяют в 2 см^3 этилацетата и анализируют содержание диметахлора по п. 9.5.1.2.

9.1.2. Определение метансульфоната и оксаламовой кислоты

Образец отфильтрованной воды объемом 100 см^3, помещают в химический стакан вместимостью 200-300 см^3, вносят 0,2 см^3 метанола и 0,5 см^3 ортофосфорной кислоты (85%), перемешивают. Затем с помощью медицинского шприца (или разряжения, создаваемого водоструйным насосом) пробу наносят на концентрирующий патрон Sep Pak Plus C18, подготовленный по п. 7.14. со скоростью пропускания раствора 1-2 капли в сек. После завершения концентрирования пробы патрон промывают последовательно 5 см^3 воды, 4 см^3 смеси вода-метанол в объемном соотношении 9:1, элюаты отбрасывают. Патрон освобождают от следов влаги (осушают) с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем промывают 5 см^3 хлористого метилена, элюат отбрасывают. Метаболиты диметахлора (метансульфонат и оксаламовую кислоту) элюируют с патрона 30 см^3 смеси метанол-хлористый метилен (1:9, по объему), собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 100-150 см^3, упаривают досуха, остаток растворяют в 5 см^3 смеси растворителей для растворения образцов (подготовленной по п. 7.9), помещая колбу на 2-3 мин в ультразвуковую ванну, и анализируют содержание метансульфоната и оксаламовой кислоты по п. 9.5.2.

9.2. Почва

9.2.1. Определение диметахлора

9.2.1.1. Экстракция

Образец почвы массой 20 г помещают в круглодонную колбу вместимостью 500 см^3, вносят 150 см^3 смеси метанол-вода (8:2, по объему), колбу подсоединяют к обратному холодильнику и помещают на кипящую водяную баню на 1 час, по окончании процесса охлаждают.

Раствор (с осадком почвы) фильтруют на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр «красная лента» под вакуумом. Осадок на фильтре не промывают. Экстракт переносят в круглодонную колбу вместимостью 250-300 $см^3$. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.1.2.

9.2.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Экстракт, полученный по п. 9.2.1.1. и помещенный в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка (~30 $см^3$) при температуре не выше 40^0С, внимательно следя за процессом и не допуская переброса жидкости при вспенивании. Водный остаток переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, добавляют 30 $см^3$ насыщенного раствора хлорида натрия, 20 $см^3$ хлористого метилена, интенсивно встряхивают в течение 2-х мин. После полного разделения фаз нижний органический слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 250 $см^3$. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя по 20 $см^3$ хлористого метилена. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, переносят в круглодонную колбу вместимостью 150 $см^3$, упаривают досуха и подвергают дополнительной очистке по п. 9.2.1.3.

9.2.1.3. Очистка экстракта на колонке с флорисилом и переэкстракцией

Остаток, полученный по п. 9.2.1.2 или 9.3.2., находящийся в круглодонной колбе, растворяют в 4 $см^3$ гексана, помещая на ультразвуковую баню на 1 мин. Затем раствор наносят на колонку, подготовленную по п.7.12. Колбу обмывают дважды гексаном порциями по 2,5 $см^3$, которые также наносят на колонку. Промывают колонку последовательно 50 $см^3$ гексана, 20 $см^3$ смеси гексан-этилацетат (9:1 по объему), элюаты отбрасывают.

Диметахлор элюируют с колонки 50 $см^3$ смеси гексан-этилацетат (8:2, по объему) со скоростью 1-2 капли в сек, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 100-150 $см^3$, раствор упаривают досуха при температуре не выше 35^oС.

Остаток, находящийся в круглодонной колбе, растворяют в 20 $см^3$ гексана, переносят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$, колбу ополаскивают еще 10 $см^3$ гексана, растворы объединяют в воронке. Добавляют 10 $см^3$ 2 N водного раствора КОН и 5 $см^3$ 0,1% водного раствора $KMnO_4$, интенсивно встряхивают делительную воронку в течение 3-х мин, нижний водный слой отбрасывают, верхний гексановый слой собирают, фильтруя через безводный сульфат натрия, помещенный на бумажном фильтре «красная лента» в конусной воронке, и переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$.

К гексановому раствору в воронке добавляют 30 $см^3$ ацетонитрила, интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз нижний ацетонитрильный слой отделяют, собирая в круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$. Экстракцию повторяют дважды порциями ацетонитрила по 25 и 20 $см^3$.

Объединенный ацетонитрильный экстракт упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре бани не выше 40°С. Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ этилацетата (исследование почвы), 1 $см^3$ этилацетата (исследование семян и масла рапса) и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5.1.2.

9.2.2. Определение метансульфоната

9.2.2.1. Экстракция

Образец почвы массой 20 г помещают в круглодонную колбу вместимостью 500 $см^3$, вносят 150 $см^3$ смеси метанол-вода (8:2, по объему), колбу подсоединяют к обратному холодильнику и помещают на кипящую водяную баню на 1 час, по окончании процесса охлаждают.

Раствор (с осадком почвы) фильтруют на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр «красная лента» под вакуумом. Осадок на фильтре не промывают. Экстракт переносят в круглодонную колбу вместимостью 250-300 $см^3$. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.2.2.

9.2.2.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Экстракт, полученный по п. 9.2.2.1. и помещенный в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе до вод-

ного остатка (~30 см^3) при температуре не выше 40^{0}С, внимательно следя за процессом и не допуская переброса жидкости при вспенивании. Водный остаток переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3, добавляют 50 см^3 воды, 15 см^3 гексана, интенсивно встряхивают в течение 2-х мин. После полного разделения фаз верхний гексановый слой отделяют и отбрасывают. Водную фазу возвращают в делительную воронку и операцию промывки повторяют еще дважды порциями гексана по 15 см^3. Затем водный раствор переносят в колбу вместимостью 150-200 см^3, освобождаются от следов гексана в растворе (до полного отсутствия его запаха) на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40^{0}С. Водный раствор переносят в химический стакан вместимостью 100-150 см^3, вносят 0,5 см^3 ортофосфорной кислоты (85%), перемешивают и очищают на концентрирующем патроне Sep Pak Plus C18 по п. 9.2.2.3.

9.2.2.3. Очистка экстракта на концентрирующем патроне Sep Pak Plus C18

Раствор, полученный по п. 9.2.2.2. или 9.2.3.2., с помощью медицинского шприца (или разряжения, создаваемого водоструйным насосом) наносят на концентрирующий патрон Sep Pak Plus C18, подготовленный по п. 7.14. со скоростью пропускания раствора 1-2 капли в сек. После завершения концентрирования пробы патрон промывают последовательно 5 см^3 воды, 4 см^3 смеси вода-метанол в объемном соотношении 9:1, элюаты отбрасывают. Патрон освобождают от следов влаги (осушают) с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем промывают 5 см^3 хлористого метилена, элюат отбрасывают. Метаболиты диметахлора (метансульфонат или оксаламовую кислоту) элюируют с патрона 30 см^3 смеси метанол-хлористый метилен (1:9, по объему), собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 100-150 см^3, упаривают досуха, остаток растворяют в 5 см^3 смеси растворителей для растворения образцов (подготовленной по п. 7.9), помещая колбу на 2-3 мин в ультразвуковую ванну, и анализируют содержание метансульфоната или оксаламовой кислоты по п. 9.5.2.

9.2.3. Определение оксаламовой кислоты

9.2.3.1 Экстракция

Образец почвы массой 20 г помещают в коническую колбу вместимостью 250-300 см^3, вносят 100 см^3 деионизованной воды и помещают на механический встряхиватель на 1 час.

Раствор осторожно декантируют с осадка, фильтруя на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр «красная лента» под вакуумом.

В колбу с осадком вносят 100 см^3 0,1 М раствора серной кислоты, вновь помещают на механический встряхиватель на 1 час.

Раствор фильтруют на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр «красная лента» под вакуумом, объединяя с первым экстрактом. Осадок на фильтре не промывают. Экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 500 см^3, и очищают перераспределением в системе несмешивающихся растворителей по п. 9.2.3.2.

9.2.3.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

В делительную воронку с экстрактом, полученным по п. 9.2.3.1, вносят 100 см^3 1,5 М раствора хлорида натрия, 2 см^3 концентрированной серной кислоты, добавляют 100 см^3 диэтилового эфира, интенсивно встряхивают в течение 2-х мин. После полного разделения фаз верхний органический слой отделяют, фильтруют через бумажный фильтр, помещенный в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 500 см^3. Водную фазу вновь переносят в делительную воронку. Операцию экстракции повторяют, используя 100 см^3 диэтилового эфира. Объединенную органическую фазу, помещенную в круглодонную колбу вместимостью 500 см^3, упаривают досуха. Остаток растворяют в 50 см^3 деионизованной воды, помещая в ультразвуковую ванну на 5 мин, вносят 0,1 см^3 метанола и 0,25 см^3 орто-фосфорной кислоты (85%), перемешивают, переносят в химический стакан вместимостью 100-150 см^3 и подвергают дополнительной очистке по п. 9.2.2.3.

9.3. Семана рапса

9.3.1. Экстракция

Образец измельченных семян массой 25 помещают в коническую колбу вместимостью 200 – 250 см^3, вносят 75 см^3 ацетонитрила и помещают на встряхиватель на 40 мин. Полученный экстракт (надосадочная жидкость) фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через бумажный фильтр «красная лента». Осадок возвращают в коническую колбу и повторяют экстракцию дополнительной порцией ацетонитрила объемом 50 см^3, выдерживая на встряхивателе 10 мин. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через бумажный фильтр «красная лента», осадок на фильтре промывают 5 см^3 ацетонитрила. Объединенный отфильтрованный экстракт подвергают очистке по п. 9.3.2.

9.3.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Объединенный отфильтрованный экстракт, полученный по п. 9.3.1. или 9.4.1., переносят в делительную воронку вместимостью 500 см^3, добавляют 30 см^3 гексана (насыщенного ацетонитрилом), интенсивно встряхивают делительную воронку в течение 2-х мин. После полного разделения фаз нижний ацетонитрильный слой отделяют, перенося в коническую колбу. Верхний гексановый слой отбрасывают. Ацетонитрильную фазу вновь переносят в делительную воронку и повторяют операцию промывки, используя 25 см^3 гексана (насыщенного ацетонитрилом). Ацетонитрильный раствор переносят в круглодонную колбу вместимостью 150 см^3, упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35°С и подвергают очистке на колонке с флорисилом и переэкстракцией по п. 9.2.1.3. Очищенную пробу перед хроматографированием растворяют в 1 см^3 этилацетата и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5.1.1 или 9.5.1.3.

9.4. Масло рапса

9.4.1.Экстракция

Образец масла массой 25 г помещают в коническую колбу вместимостью 200 – 250 см^3, вносят 75 см^3 ацетонитрила и интенсивно встряхивают в течение 5 мин. После полного разделения фаз верхний ацетонитрильный слой осторожно декантируют через бумажный фильтр, помещенный в конусную воронку, в коническую колбу вместимостью 150-200 см^3. Экстракцию повторяют дополнительной порцией ацетонитрила объемом 50 см^3. Объединенный отфильтрованный экстракт подвергают очистке по п. 9.3.2. и 9.2.1.3. Очищенную пробу перед хроматографированием растворяют в 1 см^3 этилацетата и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5.1.1. или 9.5.1.3.

9.5 Условия хроматографирования

9.5.1. Определение диметахлора (метод ГЖХ)

9.5.1.1. Хроматограф газовый «Кристалл-2000М» с электронозахватным детектором.

Колонка капиллярная DB-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм

Температура детектора: 310°С
испарителя: 280°С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура - 90°С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 20 град./мин до температуры 290°С, выдержка 3 мин.

Скорость газа 1 (азот): 27,785 см/сек, давление 91 кПа, поток 1,005 см^3/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 5; сброс 5 см^3/мин

Ориентировочное время удерживания диметахлора - 10 мин 6 сек

9.5.1.2. Хроматограф газовый «Кристалл-2000М» с электронозахватным детектором.

Колонка капиллярная ZB-50, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм

Температура детектора: 310°С
испарителя: 280°С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура - 90°С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 град./мин до температуры 290°С, выдержка 2 мин.

Скорость газа 1 (азот): 25,020 см/сек, давление 69.3 кПа, поток 1,902 $см^3$/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 5; сброс 9.5 $см^3$/мин

Ориентировочное время удерживания диметахлора - 17 мин 48 сек

9.5.1.3. Хроматограф газовый «Agilent Technologies 6890N» с масс-селективным детектором 5975С.

Колонка капиллярная HP-5MS, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм

Температура детектора:

квадруполя - 150 °С, источника - 230°С,

переходной камеры - 300°С

Температура испарителя: 280°С, режим Splitless: 60 $см^3$/мин – 1 мин, 15 $см^3$/мин – 3 мин.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура - 90°С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 20 град./мин до температуры 300°С, выдержка 2 мин.

Скорость газа 1 (гелий): поток в колонке 1 $см^3$/мин.

Ориентировочное время удерживания диметахлора - **10 мин 6 сек**

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$

Линейный диапазон детектирования: 0,25 – 2,5 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 2,5 мкг/$см^3$, разбавляют этилацетатом.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию диметахлора в хроматографируемом растворе.

9.5.2. Определение метансульфоната и оксаламовой кислоты (метод ВЭЖХ)

Жидкостной хроматограф «Breeze» с ультрафиолетовым детектором (фирма Waters, США)

Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил – 0,05 М раствор ацетата аммония -орто-фосфорная кислота (18:82:0.1, по объему)

Скорость потока элюента: 1,0 $см^3$/мин

Рабочая длина волны: 220 нм

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

Ориентировочное время выхода:

оксаламовая кислота – 8,77 – 8,95 мин

метансульфонат – 13,77 – 14,08 мин

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочных графиков определяют концентрацию оксаламовой кислоты и метансульфоната в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочные растворы оксаламовой кислоты и метансульфоната с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$, разбавляют смесью растворителей (подготовленной по п. 7.9.).

10. Обработка результатов анализа

10.1. Вода, почва

Содержание диметахлора в пробе воды и почвы (X, мг/$дм^3$, мг/кг) с учетом основных метаболитов – метансульфоната и оксаламовой кислоты в эквиваленте действующего вещества рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(A + K1 * B + K2 * C) * V}{m}, \text{ где}$$

X - содержание диметахлора в пробе воды и почвы с учетом основных метаболитов – метансульфоната и оксаламовой кислоты, мг/$дм^3$ и мг/кг;

A, B и C – концентрации диметахлора, метансульфоната и оксаламовой кислоты, найденные по градуировочным графикам в соответствии с величинами площадей хроматографических пиков, мкг/$см^3$;

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

m – объем (масса) анализируемого образца, $см^3$ (г).

K1 и K2 – коэффициенты пересчета содержания метаболитов метансульфоната и оксаламовой кислоты на содержание диметахлора, по соотношению молекулярных масс соответственно равны 0,79 и 1,02.

10.1. Семена и масло рапса

Содержание диметахлора в пробе семян и масла (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A * V}{m}, \text{ где}$$

X - содержание диметахлора в пробе, мг/кг;

A – концентрации диметахлора, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

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

m – масса анализируемого образца, г.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

X_1, X_2- результаты параллельных определений, мг/дм^3, мг/кг;

r- значение предела повторяемости (таблица 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/дм^3 или мг/кг при вероятности P= 0.95,

где $\overline{X}$- среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/дм^3 или мг/кг;

Δ- граница абсолютной погрешности, мг/дм^3 или мг/кг;

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

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

Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

*«содержание диметахлора в пробе воды менее 0,005 мг/дм^3, почвы – менее 0,025 мг/кг, семян и масла рапса – менее 0,01 мг/кг»**

** - 0,005 мг/дм^3, 0,025 мг/кг и 0,01 мг/кг - пределы обнаружения в воде, почве, семенах и масле рапса, соответственно.*

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:

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

где $\pm \Delta_{л,\overline{X}}\left(\pm \Delta_{л,\overline{X'}}\right)$ – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/дм^3 или мг/кг, при этом:

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

Δ- граница абсолютной погрешности, мг/дм^3 или мг/кг;

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

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

Результат контроля процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

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

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, концентрация добавки, соответственно, мг/дм^3 или 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 ($К_к$) с нормативом контроля (К).

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|К_к| \le К, \qquad (1)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (1) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости:

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R)

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

X_1, X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/дм^3 или мг/кг;

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

gost.e-ecolog.ru