Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств галаксифоп-Р-метила в зерне гороха, гречихе, капусте белокочанной и корнеплодах моркови методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3326—15

Издание официальное

Москва • 2016

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 галаксифоп-Р-метила в зерне гороха, гречихе, капусте белокочанной и корнеплодах моркови методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3326—15

ББК 51.23
О-62

О-62 **Определение** остаточных количеств галаксифоп-Р-метила в зерне гороха, гречихе, капусте белокочанной и корнеплодах моркови методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016.—16 с.

ISBN 978—5—7508—1479—4

1. Разработаны сотрудниками ФГБНУ «Всероссийский НИИ защиты растений» Федерального агентства научных организаций (В. И. Долженко, С. Е. Маслаков) и ООО «Инновационный центр защиты растений» (И. А. Цибульская, В. Ф. Павлова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 17 декабря 2015 г. № 2).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 28 декабря 2015 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

Редактор Н. В. Кожока, Ю. А. Паршина
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 08.11.16

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 125 экз. Заказ 61

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
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2016
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
28 декабря 2015 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств галаксифоп-Р-метила в зерне гороха, гречихе, капусте белокочанной и корнеплодах моркови методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3326—15

Свидетельство о метрологической аттестации № 01.5.04.201/01.00043/2015.

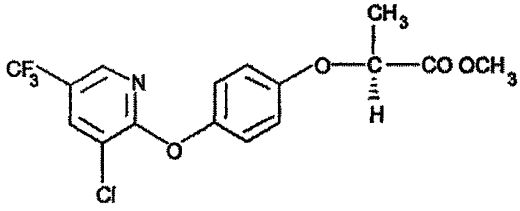
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения остаточных количеств галаксифоп-Р-метила в зерне гречихи, капусте белокочанной, корнеплодах моркови в диапазоне концентраций 0,01—0,10 мг/кг, в зерне гороха – 0,025—0,25 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Галаксифоп-Р-метил

((R)-2-[4-(3-хлоро-5-трифторометил-2-пиридилокси)фенокси]пропионовой кислоты метиловый эфир (ИЮПАК)

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{16}H_{13}ClF_3NO_4$.

Молекулярная масса: 375,7.

Химически чистый метиловый эфир галоксифоп-Р кислоты представляет собой светлокоричневую жидкость или почти бесцветную жидкость.

Давление пара при 25 °С: 0,328 мПа.

Температура кипения: свыше 280 °С.

Коэффициент перераспределения н-октанол–вода: K_{ow} logP = 4,0.

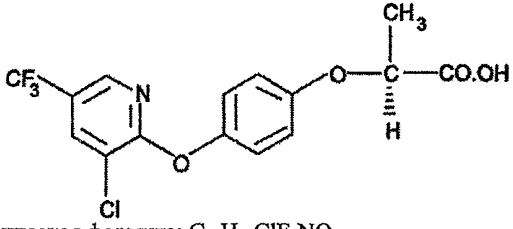
Растворимость: в воде – 9,08 мг/дм^3 (при 20 °С); в ацетоне, циклогексане, хлороформе, метиловом спирте, этаноле, толуоле, ксилоле – свыше 1 000 г/дм^3.

Стабильность: стабилен к воздействию света, воздуха, нагревания до 300 °С. Гидролизуется до галаксифоп-Р кислоты в воде, кислых и щелочных средах. В биологических средах гидролизуется до галоксифоп-Р кислоты в течение 4—8 дней в зависимости от вида растений.

Галоксифоп-Р кислота

(R)-2-[4-(3-хлоро-5-трифторометил-2-пиридилокси)фенокси]пропионовая кислота.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$.

Молекулярная масса: 361,7.

Химически чистое вещество: белый кристаллический порошок.

Температура плавления: 107—108 °С.

Давление пара при 25 °С: 0,0035 мПа.

Растворимость при 25 °С: в воде – 375 мг/дм^3, хорошо растворяется в большинстве органических растворителей.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность LD_{50} для крыс 300—623 мг/кг, острая дермальная токсичность LD_{50} для крыс – 2 000 мг/кг. Оказывает незначительное раздражающее действие на слизистую глаз кролика. Побочные отрицательные эффекты не обнаружены.

Область применения препарата. Послевсходовый гербицид для применения на широколистных культурах (свекле, картофеле, маслич-

ных, бобовых и других культурах) для борьбы с одно- и многолетними травами.

Гигиенические нормативы для галаксифоп-Р-метила в России: МДУ для свеклы сахарной, подсолнечника (семена), сои (бобы), масла растительного – 0,05 мг/кг; рапса – 0,2 мг/кг; картофеля – 0,01 мг/кг; для гороха, капусты белокочанной, корнеплодов моркови и гречихи – не установлен.

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.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности* (границы относительной погрешности) ($P = 0,95$), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, % ($P = 0,95$)
Зерно гороха	0,025—0,25	23	8	12	22	34
Корнеплоды моркови	0,01—0,1	22	7	11	20	31
Капуста белокочанная	0,01—0,1	22	7	11	20	31
Гречиха	0,01—0,1	23	8	12	22	34
* Соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ при коэффициенте охвата $k = 2$						

Таблица 2

Полнота извлечения галаксифоп-Р-метила, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел количественного определения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Зерно гороха	0,025	0,025—0,25	73,3	5,2	2,27
Корнеплоды моркови	0,01	0,01—0,1	75,0	4,8	2,10
Капуста белокочанная	0,01	0,01—0,1	81,2	4,3	1,88
Гречиха	0,01	0,01—0,1	79,5	5,1	2,23

2. Метод измерений

Методика основана на определении галаксифоп-Р-метила методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием электронозахватного детектора (ЭЗД) после его омыления и экстракции галоксифоп-Р кислоты из проб водно-метанольным раствором, очистке в системе несмешивающихся растворителей и на патронах для твердофазной экстракции.

Идентификация галаксифоп-Р-метила проводится по времени удерживания, количественное определение – методом абсолютной калибровки.

Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с электронозахватным (ЭЗД) детектором, снабженный автоматическим пробоотборником

Весы аналитические с пределом взвешивания до 210 г и пределом допускаемой погрешности 0,1 мг ГОСТ Р 53228—08

Весы технические с пределом взвешивания до 150 г и пределом допускаемой погрешности 0,1 г ГОСТ Р 53228—08

Колбы мерные на 10, 100 $см^3$ ГОСТ 23932—90

Микродозаторы одноканальные переменного объема от 100 до 1 000 $мм^3$ и от 1 до 5 $см^3$

Микрошприц вместимостью 10 мм^3	
Колбы мерные на 10, 50, 100 и 1 000 см^3	ГОСТ 23932—90
Цилиндры мерные на 50, 100 и 250 см^3	ГОСТ 23932—90

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

3.2. Реактивы

Галаксифоп-Р-метил, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,0 %	
Ацетонитрил, хч	ТУ 6-09-3534—87
Азот газообразный, осч, в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Вода бидистиллированная, деионизированная	ГОСТ Р 52501—05
Гексан, хч	ТУ 6-09-3375—78
Гидроксид калия, чда	ГОСТ 24363—80
Кислота соляная, хч	ГОСТ 3118—77
Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Метиловый спирт, хч	ГОСТ 6995—77
Гидроксид натрия, хч	ГОСТ 4328—77
Натрий сернокислый безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
N-нитрозометилмочевина	ТУ 6-09-11-1643—82
Раствор № 1 (гексан–этилацетат в соотношении 9 : 1)	
Хлороформ, чда	ГОСТ 20015—88
Этилацетат, чда	ГОСТ 22300—76
Эфир диэтиловый, хч	ГОСТ 6262—79

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

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Воронки делительные емкостью 100 и 250 см^3	ГОСТ 9737—93
Воронки химические конусные	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе объемом 10, 50, 100 и 250 см^3	ГОСТ 9737—93
Колбы плоскодонные конические вместимостью 100 см^3	ГОСТ 25336—82
Патроны, заполненные гидрофильным слабокислотным сорбентом на основе силикагеля	ТУ 4215-002-0545-931—94
Стаканы полипропиленовые центрифужные с крышками объемом 100 см^3	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, с пределом вакуума до 10 мбар	

Центрифуга с максимальной рабочей частотой вращения 4 000 об./мин.	
Устройство перемешивающее (50—200 колебаний в минуту)	
Ультразвуковая ванна с рабочей частотой 35 кГц	
Установка для перегонки растворителей	
Установка для синтеза диазометана	
Установка для твердофазной экстракции	
Фильтры бумажные обезжиренные средней плотности	ТУ 6.091678—86
Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, с неподвижной жидкой фазой из диметилполисилоксана (толщина пленки 0,25 мкм)	

Примечание. Допускается применение оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 2.2.5.2308—07.

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-химик, имеющий опыт работы на газовом хроматографе, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений выполняют следующие условия:

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

• выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к определению

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов и раствора внесения, установление градуировочной характеристики, приготовление смесей растворителей, растворов для экстракции и очистка экстрактов, подготовка патрона для ТФЭ и проверка поведения галаксифоп-Р-метила на патроне.

7.1. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа кварцевую капиллярную колонку кондиционируют в токе азота при температуре термостата колонки 280 °С не менее 30 мин.

7.2. Кондиционирование патрона для твердофазной экстракции

Патрон промывают 3 см^3 раствора № 1, затем 3 см^3 гексана.

7.3. Подготовка растворителей и приготовление растворов

7.3.1. Подготовка растворителей. Растворители, используемые для анализа, специальной подготовки не требуют. Рекомендуется проверить чистоту применяемых растворителей. При обнаружении примесей, которые могут мешать определению, растворители очищают общепринятыми методами.

7.3.2. 20 %-й раствор гидроксида натрия: 100 г гидроксида натрия помещают в колбу на 500 см^3 и растворяют в 400 см^3 бидистиллированной воды. Раствор можно хранить в течение недели в темной герметично закрытой посуде.

7.3.3. Раствор № 1 (гексан–этилацетат в соотношении 9 : 1). 450 см^3 гексана помещают в мерную колбу на 500 см^3 и добавляют 50 см^3 этилацетата, перемешивают. Раствор хранят при комнатной температуре в течение 3 месяцев.

7.3.4. Насыщенный раствор хлористого натрия в воде. 320 г хлористого натрия растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды. Раствор можно хранить при комнатной температуре в течение недели.

7.3.5. 6 N раствор соляной кислоты. В мерную колбу на 500 см^3 помещают 250 см^3 концентрированной соляной кислоты и доводят до метки водой, перемешивают. Раствор можно хранить при комнатной температуре в течение месяца

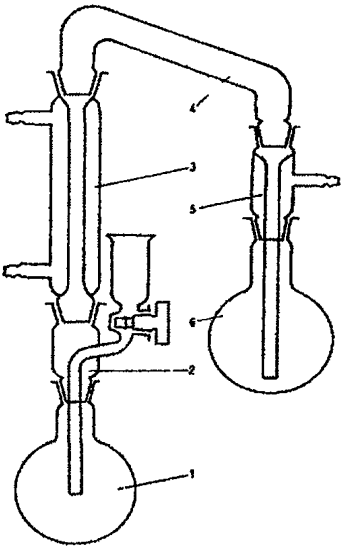


Рис. 1. Прибор для получения диазометана: 1 – реакционный сосуд; 2 – переходник с капельницей; 3 – холодильник; 4 – переходник; 5 – насадка с отводом; 6 – приемная колба

7.3.6. 50 %-й раствор гидроксида калия готовят растворением 50 г гидроксида калия в 50 см^3 воды. Раствор следует использовать в день приготовления.

7.3.7. Приготовление раствора диазометана в эфире. В круглодонную колбу на 100 см^3 помещают 15 см^3 50 %-го водного раствора гидроксида калия и 15 см^3 диэтилового эфира. Смесь охлаждают до 5 °С, затем при взбалтывании прибавляют 5 г N-нитрозометилмочевины. Колбу присоединяют к холодильнику, нижний конец которого снабжен аллонжем с отводом, проходящим через резиновую пробку и погруженным в слой диэтилового эфира (40 мл) на дне приемника. Приемник охлаждают смесью льда и соли.

Реакционную колбу погружают в водяную баню, нагревают до 30 °С. Отгонку прекращают, как только перестают идти пузырьки газа через слой диэтилового эфира в приемнике.

7.4. Приготовление основного и градуировочных растворов

7.4.1. Основной раствор с концентрацией 0,1 мг/см^3: точную навеску галаксифоп-Р-метила (10 ± 0,2) мг помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в 50—60 см^3 гексана и доводят объем до метки гексаном, тщательно перемешивают.

7.4.2. Раствор галаксифоп-Р-метила № 1 с концентрацией 1,0 мкг/см^3 для градуировки: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 1,0 см^3 основного раствора и доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают.

7.4.3. Рабочие растворы галаксифоп-Р-метила № 2—5 с концентрацией 0,01—0,1 мкг/см^3 для градуировки: в 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 раствора № 1 и доводят

до метки гексаном, тщательно перемешивают. Получают рабочие растворы с концентрациями галаксифоп-Р-метила 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 мкг/см^3.

Основной и градуировочные растворы можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение месяца.

При изучении полноты извлечения галаксифоп-Р-метила используют смеси, приготовленные из основного раствора методом последовательного разбавления по объему ацетонитрилом.

7.5. Построение градуировочного графика

Для установления градуировочной характеристики (площадь пика – концентрация галаксифоп-Р-метила в растворе) в хроматограф вводят по 1 мм^3 градуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых концентраций). Затем измеряют площади пиков и строят график зависимости среднего значения площади пика от концентрации галаксифоп-Р-метила в градуировочном растворе.

Методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент (K) в уравнении линейной регрессии:

$$C = K\,S, \text{ где}$$

S – площадь пика градуировочного раствора.

Градуировку признают удовлетворительной, если значение коэффициента линейной корреляции оказывается не ниже 0,99.

Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_K|}{C} \cdot 100 \le \lambda_{контр.}, \text{ где}$$

C – аттестованное значение массовой концентрации галаксифоп-Р-метила в градуировочном растворе,

$C_к$ – результат контрольного измерения массовой концентрации галаксифоп-Р-метила в градуировочном растворе,

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{контр.}$ = 10 % при Р = 0,95).

7.6. Проверка хроматографического поведения галаксифоп-Р-метила на патроне для твердофазной экстракции

На подготовленный патрон вносят 1 см^3 стандартного раствора галаксифоп-Р-метила с концентрацией 0,1 мкг/см^3 (п. 7.2). Промывают патрон 3 см^3 гексана, элюат отбрасывают. Затем элюируют галаксифоп-Р-метил раствором № 1 со скоростью 1—2 капли в секунду. Отбирают фракции по 2 см^3, упаривают досуха, растворяют в 1 см^3 гексана и анализируют по п. 9.5.

Фракции, содержащие галаксифоп-Р-метил, объединяют и вновь анализируют.

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

Примечание. Проверку хроматографического поведения галаксифоп-Р-метила следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии патронов и растворителей.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051-79 от 21.08.79) а также в соответствии с ГОСТ Р 51809—01 «Капуста белокочанная, свежая, реализуемая в розничной торговой сети. Технические условия»; ГОСТ 1721—85 «Морковь столовая свежая, заготовляемая и поставляемая»; ГОСТ 28674—90 «Горох. Требования при заготовках и поставках»; ГОСТ 19092—92 «Гречиха. Требования при заготовках и поставках».

Пробы моркови и капусты хранят в морозильной камере при температуре –18 °С. Для длительного хранения зерна гороха и гречихи подсушивают при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Сухие образцы могут храниться в течение года. Перед анализом пробы гороха и гречихи доводят до стандартной влажности и измельчают. Пробы моркови и капусты перед анализом, не размораживая, измельчают на терке или в гомогенизаторе.

9. Проведение определения

9.1. Омыление и экстракция галаксифоп-Р кислоты из проб

Навеску измельченной пробы (20 г) помещают в центрифужный стакан на 100 см^3, добавляют 10 см^3 20 %-го раствора гидроксида натрия в 50 см^3 метилового спирта, плотно закрывают крышкой, встряхивают на механическом встряхивателе в течение 30 мин и центрифугируют 10 мин (n = 4 000 об./мин). Содержимое колбы фильтруют в коническую

колбу емкостью 250 см^3 методом декантации через бумажный фильтр средней плотности. Экстракцию повторяют 10 см^3 20 %-го раствора гидроксида натрия в 50 см^3 метилового спирта. Объединенный экстракт подвергают очистке по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта в системе несмешивающихся растворителей

9.2.1. Экстракты моркови и капусты.

К полученному раствору добавляют 50 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия, подкисляют 6 N раствором соляной кислоты до pH 1—2 (примерно 15 см^3) и переносят в делительную воронку на 250 см^3. В делительную воронку добавляют 50 см^3 хлористого метилена, воронку встряхивают. После разделения фаз нижний слой фильтруют, пропуская через фильтр средней плотности со слоем безводного сернокислого натрия в круглодонную колбу на 250 см^3. Экстракцию повторяют еще два раза. Экстракты объединяют и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С.

9.2.2. Экстракты зерна гороха.

Из экстракта отбирают аликвоту 20—25 см^3, добавляют 10 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия, 25 см^3 дистиллированной воды, подкисляют 6 N раствором соляной кислоты до pH 1—2 (примерно 4 см^3) и переносят в делительную воронку на 100 см^3. В делительную воронку добавляют 25 см^3 хлороформа, воронку встряхивают. После разделения фаз нижний слой фильтруют, пропуская через фильтр средней плотности со слоем безводного сернокислого натрия в круглодонную колбу на 250 см^3. Экстракцию повторяют еще два раза. Экстракты объединяют и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С.

9.2.3. Экстракты гречихи.

К полученному раствору добавляют 50 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия, подкисляют 6 N раствором соляной кислоты до pH 1—2 (примерно 15 см^3) и переносят в делительную воронку на 250 см^3. В делительную воронку добавляют 50 см^3 хлористого метилена, воронку встряхивают. После разделения фаз нижний слой фильтруют, пропуская через фильтр средней плотности со слоем безводного сернокислого натрия в круглодонную колбу на 250 см^3. Экстракцию повторяют еще два раза. Экстракты объединяют и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С.

9.3. Метилирование галаксифоп-Р кислоты

Сухой остаток, полученный по пп. 9.1—9.2, растворяют в 3 см^3 свежеприготовленного раствора диазометана в диэтиловом эфире и остав-

ляют на 30 мин. Затем испаряют остатки диазометана и диэтилового эфира в токе теплого воздуха.

9.4. Очистка на патроне для твердофазной экстракции

Сухой остаток, полученный по пп. 9.1–9.3, растворяют в 1 $см^3$ гексана и вносят на предварительно кондиционированный патрон (п. 7.2), колбу ополаскивают 1 $см^3$ гексана и также наносят на патрон. Патрон промывают 3 $см^3$ гексана, элюат отбрасывают. Галаксифоп-Р-метил элюируют 5 $см^3$ раствора № 1, элюат собирают, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С, остаток растворяют в 1—2 $см^3$ гексана и 1 $мм^3$ вводят в хроматограф.

9.5. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф с детектором электронного захвата. Капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм с толщиной слоя неподвижной фазы диметилполисилоксана 0,25 мкм. Температура колонки: программирование от 150 °С (1 мин) до 300 °С со скоростью 20 °С/мин. Температура испарителя: 300 °С. Температура детектора: 320 °С. Расход газа носителя (азот) – 20 $см^3$/мин (0,75 мин – 1 $см^3$/мин без разделения потока, деление потока 20 : 1). Объем вводимой пробы: 1 мкл. Время удерживания галаксифоп-Р-метила составляет (7,5 ± 0,1) мин.

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Содержание галаксифоп-Р-метила в пробе (X, мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{S_x \cdot K \cdot V}{P}, \text{ где}$$

S_x – площадь пика галаксифоп-Р-метила на хроматограмме испытуемого образца, $мм^2$ (AU);

K – градуировочный коэффициент, найденный на стадии построения соответствующей градуировочной зависимости;

V – объем пробы, подготовленной для хроматографического анализа, $см^3$;

P – навеска анализируемого образца, г.

Содержание остаточных количеств галаксифоп-Р-метила в образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор галаксифоп-Р-метила с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$, разбавляют гексаном.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (1):

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

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

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

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

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

«*содержание вещества в пробе менее нижней границы определения*» (например: менее 0,01 мг/кг*, где *– 0,01 мг/кг – предел обнаружения галаксифоп-Р-метила в корнеплодах моркови).

13. Контроль качества результатов измерений

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

13.1. Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится с применением метода добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{X}'} + \Delta^2_{л,\bar{X}}} \qquad (1)$$

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 к их устранению.

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

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

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

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

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

gost.e-ecolog.ru