Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по методам контроля

Сборник
МУК 4.1.2662—4.1.2667—10;
4.1.2669—4.1.2672—10

Издание официальное

Москва • 2010

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по методам контроля

Сборник
МУК 4.1.2662—4.1.2667—10;
4.1.2669—4.1.2672—10

ББК 51.21
М54

М54 Методические указания по методам контроля: Сборник.— М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010.—148 с.

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

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 10.06.2010 № 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 2.08.2010.

4. Вводятся в действие с 1 октября 2010 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Подписано в печать 23.12.10

Формат 60x88/16 Печ. л. 9,25

Тираж 200 экз. Заказ 113

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

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

© Роспотребнадзор, 2010
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010

Содержание

Определение остаточных количеств 2,4-Д в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2662—10 4

Измерение концентраций пендиметалина в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2663—10 19

Измерение концентраций аминопиралида в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2664—10 30

Определение остаточных количеств имазамокса в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2665—10 46

Определение остаточных количеств МЦПА в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2666—10 64

Измерение концентраций изопротурона в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2667—10 79

Измерение концентраций пеноксулама в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2669—10 93

Измерение концентраций дифлюфеникана в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2670—10 107

Измерение концентраций биксафена в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2671—10 121

Определение остаточных количеств боскалида в яблоках, ягодах винограда, яблочном и виноградном соках, луке-репке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2672—10 134

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
02 августа 2010 г.
Дата введения: 1 октября 2010 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

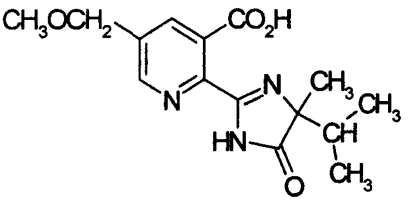
Определение остаточных количеств имазамокса в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2665—10

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовых концентраций имазамокса в семенах и масле рапса в диапазоне 0,1 – 1,0 мг/кг.

Имазамокс

(RS)-2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-5-метокси-метилнико-тиновая кислота (IUPAC)



$C_{15}H_{19}N_3O_4$
Мол. масса 305,3

Кристаллическое вещество белого цвета, без запаха. Температура плавления: 166,0—166,7 °С. Давление паров при 20 °С < $1,3 \times 10^{-2}$ мПа. Растворимость в органических растворителях при 20 °С (г/дм^3): ацетон –

29,3; ацетонитрил – 19,0; гексан – 0,007; дихлорметан – 218,0; метанол – 67,5. Растворимость в воде при 20 °С – 4,16 г/дм^3. Вещество стабильно к гидролизу при pH 5, 7 и 9. Быстро подвергается фотолитическому разложению в воде: DT_{50} – 6,8 ч.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 5000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 4000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс > 6300 мг/м^3.

Область применения препарата

Имазамокс рекомендуется в качестве гербицида для борьбы с однолетними двудольными и злаковыми сорняками в посевах подсолнечника сои, рапса (опрыскивание в период вегетации).

Рекомендуемый МДУ имазамокса в семенах и масле рапса – 0,1 мг/кг.

1. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и её 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 (граница относительной погрешности), ± δ, % P = 0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Семена рапса	от 0,1 до 1	25	4,6	13	15
Масло рапса	от 0,1 до 1	25	2,6	7	9

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений (n = 20) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций мг/кг	Полнота извлечения вещества, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Семена рапса	0,1	0,1—1,0	79,4	4,1	2,3
Масло рапса	0,1	0,1—1,0	93,0	2,5	1,4

2. Метод измерений

Методика основана на определении вещества с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором после экстракции из анализируемых проб семян смесью метанол-соляная кислота, масла – ацетонитрил-вода-уксусная кислота, последовательной очистки экстракта семян окислением, перераспределением в системе несмешивающихся растворителей, затем на патронах Sep Pak Silica, масла – 2-х стадийной очистки на концентрирующих патронах C18 Sep Pak.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях определения метод специфичен в присутствии имазапира и метазахлора.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны фирмы «Agilent» или «Waters»	Номера Госреестра 16193-06 15311-08
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности +/– 0,038 г	ГОСТ 24104—2001
Колбы мерные вместимостью 2—100—2, 2—500—2, 2—1000—2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ 7328—2001

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой вместимостью 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 250, 500 и 1000 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Имазамокс, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,5 % (CL-No. 299263, CAS No. 114311-32-9), относительная погрешность аттестованного значения ± 1,0 %	
Аммоний уксуснокислый (ацетат аммония), хч	ГОСТ 3117—78
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14-2167-84
Вода деионизованная	ГОСТ 6709—72
н-Гексан, для ВЭЖХ	ТУ 6-09-06-657—84
Калий марганцовокислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), прокаленный хч	ГОСТ 4221—76
Кальций хлористый (хлорид кальция), насыщенный водный раствор, хч	ГОСТ 450—77
Кислота орто-фосфорная, 85 %, хч	ГОСТ 6552—80
Кислота серная концентрированная, хч	ГОСТ 4204—77
Кислота соляная, хч	ГОСТ 3118—77
Кислота уксусная ледяная, хч	ГОСТ 61—75
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794—80
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995—77
Натрий сернокислый (сульфат натрия) безводный, хч	ГОСТ 4166—78
Натрий углекислый (карбонат натрия), 5 % водный раствор, хч	ГОСТ 83—79
Пропанол-2 (изопропиловый спирт, изопропанол)	ТУ 6-09-4522—77
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фофора)	ТУ 6-09-4173—85
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), хч	ГОСТ 22300—76

Допускается использование реактивов иных производителей с более высокой квалификацией, не требующих выполнения п. 7.1 (очистка растворителей).

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
Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные или фильтры из хроматографической бумаги Ватман 3ММ	ТУ 2642-001-05015242-07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронка делительная вместимостью 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Воронки конусные диаметром 30—37 и 60 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ9398-05-0576-9082-2003
Индикаторная бумага, универсальная, pH 1—10	ТУ 6-09-1181—89
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные на шлифе вместимостью 1000—2000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы конические (плоскодонные) вместимостью 100, 200—250, 400—500, 1000—2000 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100 и 150 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Мельница лабораторная электрическая	
Мембранные фильтры микропористые, марки ММК, капроновые, диаметром 50 мм, размер пор 0,45 мкм	ТУ 9471-002-10471723-2003
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Стаканы химические, вместимостью 100, 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	

Патроны для твердофазной экстракции
С18 Sep Pak, Classik (Waters, США),
масса сорбента 360 мг
Патроны для твердофазной экстракции
Sep Pak Silica, (Waters, США), объем сорбента 2 $см^3$
Ректификационная колонна с числом
теоретических тарелок 30
Ротационный вакуумный испаритель В-169
фирмы Buchi, Швейцария
Установка для перегонки растворителей
Хроматографическая колонка стальная,
длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм,
содержащая Eclipse XDB C18, зернение 5 мкм
Хроматографическая колонка стальная,
длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм,
содержащая Zorbax SB C8, зернением 5 мкм
Шприц для ввода образцов для жидкостного
хроматографа вместимостью 50—100 $мм^3$
Шприцы медицинские с разъемом Льюера
вместимостью 5 и 10 $см^3$
Центрифуга

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—79, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостной хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 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

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

• выполнение измерений на жидкостном 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, растворов внесения, подвижных фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка концентрирующих патронов Sep Pak Silica и C18 Sep Pak.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Ацетонитрил

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.

7.1.2. Гексан

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.1.3. Хлористый метилен и этилацетат

Каждый растворитель промывают последовательно 5 %-ным водным раствором карбоната натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над прокаленным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Приготовление растворов соляной кислоты

Для приготовления 1 N раствора в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, содержащую 300—400 $см^3$ деионизованной воды, помещают 83 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

Для приготовления 0,05, 0,025 и 0,01 N растворов в мерные колбы вместимостью 1000 $см^3$ помещают соответственно 50, 25 и 10 $см^3$ 1 N раствора соляной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление 4 N раствора серной кислоты

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ помещают 200—300 $см^3$ деионизованной воды, вносят 56 $см^3$ концентрированной серной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.4. Приготовление смеси для экстракции проб семян

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 600 $см^3$ метанола, вносят 400 $см^3$ 0,025 N раствора соляной кислоты, перемешивают.

7.5. Приготовление смеси для экстракции проб растительного масла

В колбу вместимостью 1000—2000 $см^3$ помещают 500 $см^3$ ацетонитрила, вносят 500 $см^3$ деионизованной воды и 20 $см^3$ ледяной уксусной кислоты, перемешивают.

7.6. Приготовление 0,05 М раствора уксуснокислого аммония

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 3,85 г уксуснокислого аммония, доводят водой до метки, вносят 1 $см^3$ ледяной уксусной кислоты, перемешивают.

7.7. Приготовление 25% раствора метанола в 0,05 М растворе уксуснокислого аммония

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 25 см^3 метанола, доводят до метки 0,05 М раствором уксуснокислого аммония, перемешивают.

7.8. Приготовление 2 % раствора уксусной кислоты в этилацетате

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 2 см^3 ледяной уксусной кислоты, доводят до метки этилацетатом, перемешивают.

7.9. Приготовление 0,1% раствора марганцовокислого калия

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 0,5 г марганцовокислого калия, доводят водой до метки, перемешивают.

7.10. Приготовление 0,1% раствора орто-фосфорной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 300—400 см^3 деионизованной воды, вносят 1 см^3 орто-фосфорной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

7.11. Подготовка концентрирующих патронов Sep Pak Silica

Патрон устанавливают на аллонж с прямым отводом для вакуума*.

Концентрирующие патроны промывают с помощью медицинского шприца (или разряжения, создаваемого водоструйным насосом) последовательно метанолом, этилацетатом, хлористым метиленом порциями по 5 см^3 со скоростью прохождения растворителя через патрон 1—2 капли в сек. Патроны готовят непосредственно перед использованием. Нельзя допускать высыхания верхнего слоя сорбента.

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

7.12. Подготовка концентрирующих патронов С18 Sep Pak

7.12.1. Первая ступень очистки. Концентрирующий патрон промывают с помощью медицинского шприца или разряжения, создаваемого водоструйным насосом, 5 см^3 метанола со скоростью прохождения растворителя через патрон 1—2 капли в сек., затем 5 см^3 0,01 N раствора соляной кислоты.

7.12.2. Вторая ступень очистки. Концентрирующий патрон промывают с помощью медицинского шприца или разряжения, создаваемого водоструйным насосом, последовательно гексаном, хлористым мети-

леном, метанолом, водой, 0,05 N раствором соляной кислоты порциями по 3 $см^3$.

Патроны готовят непосредственно перед использованием.

7.13. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

7.13.1.Измерение по п. 9.3.1.

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 200 $см^3$ ацетонитрила, вносят 800 $см^3$ 0,1 % раствора орто-фосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр.

7.13.2. Измерение по п. 9.3.2.

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 180 $см^3$ ацетонитрила, вносят 820 $см^3$ деионизованной воды, 1 $см^3$ орто-фосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр.

7.14. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.13.1 или 7.13.2) при скорости подачи растворителя соответственно 0,8 или 1 $см^3$/мин не менее 2-х часов до установления стабильной базовой линии.

7.15. Приготовление градуировочных растворов

7.15.1. Исходный раствор имазамокса для градуировки (концентрация 100 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,01 г имазамокса, растворяют в 50—70 $см^3$ метанола, доводят до метки этим же растворителем, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

Градуировочные растворы № 2—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.15.2. Растворы № 1 имазамокса для градуировки (концентрация 10 мкг/$см^3$).

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 1,0 $см^3$ исходного раствора имазамокса с концентрацией 100 мкг/$см^3$ (п. 7.15.1), доводят до метки метанолом, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике не более месяца.

7.12.3. Рабочие растворы №№ 2—5 имазамокса 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 $см^3$ раствора № 1 имазамокса с концентрацией 10 мкг/$см^3$ (п. 7.15.2), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.13.1 или 7.13.2, тщательно перемешивают, получают рабочие рас-

творы №№ 2—5 с концентрацией имазамокса 0,1, 0,2, 0,5 и 1,0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике не более 5-ти дней.

7.16. Приготовление растворов внесения для оценки полноты извлечения имазамокса из образцов

7.16.1. Исходный раствор (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г имазамокса, растворяют в 50—70 см^3 изопропилового спирта, доводят им же до метки, тщательно перемешивают.

7.16.2. Основной раствор имазамокса для внесения (концентрация 10 мкг/см^3).

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10,0 см^3 исходного раствора имазамокса с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.16.1), доводят до метки изопропанолом, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике не более месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

7.17. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площадей пиков (mAU*сек) от концентрации имазамокса в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2—5.

В инжектор хроматографа вводят 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3.1 или 9.3.2. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

Градуировочную характеристику проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значение площади отличается более, чем на 10 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТами 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», 10583-76 «Рапс. Требования при заготовках и поставках», 52062—2003 «Масло растительное. Правила приемки и мето-

ды отбора проб», 8988—2002 «Масло рапсовое. Технические условия», «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (№ 2051—79 от 21.08.79).

Семена подсушивают в темноте до постоянного веса и хранят в тканевых мешочках в сухом, защищенном от света месте при комнатной температуре не более 6-ти месяцев. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С.

Пробы масла (помещенные в стеклянные флаконы) хранят в холодильнике в темноте.

Перед анализом образцы семян измельчают.

9. Выполнение определения

9.1. Семена рапса

9.1.1. Экстракция

Образец измельченных семян массой 20 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 400 $см^3$ на шлифе, добавляют 200 $см^3$ смеси для экстракции (метанол-0,025 N раствор соляной кислоты, 60 : 40, по объему), приготовленной по п. 7.4, интенсивно перемешивают в течение 5 мин.

Пробам дают отстояться, затем надосадочную жидкость фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через двойной фильтр «красная лента», осадок на фильтре промывают 25 $см^3$ метанола. Отфильтрованный экстракт переносят в мерный цилиндр вместимостью 250 $см^3$ с пришлифованной пробкой, перемешивают, измеряют объем раствора, 1/5 его часть, эквивалентную 4 г семян (около 40 $см^3$), переносят в круглодонную колбу вместимостью 150 $см^3$, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С до объема 8—10 $см^3$. Очищают окислением, перераспределением в системе несмешивающихся растворителей по п. 9.1.2, затем на концентрирующих патронах Sep Pak Silica по п. 9.1.3.

9.1.2. Очистка экстракта окислением и перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Остаток в колбе, полученный по п. 9.1.1 с помощью 30 $см^3$ деионизованной воды переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, колбу дополнительно обмывают 20 $см^3$ воды, которую также переносят

в воронку. Вносят в воронку 10 см^3 4 N серной кислоты, доводя pH до 1—2 (контроль по индикаторной бумаге).

Добавляют в воронку 15 см^3 0,1 %-ного водного раствора марганцовокислого калия, встряхивают 1 мин. Затем в делительную воронку с водным раствором вносят 15 см^3 дихлорметана, интенсивно встряхивают в течение 1 мин, после полного разделения фаз нижний дихлорметановый слой переносят в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 150 см^3, фильтруя через слой безводного (около 1 см) сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в химическую воронку. Экстракцию имазамокса повторяют еще дважды порциями дихлорметана объемом 15, затем 10 см^3. Для полного разделения фаз содержимое воронки должно отстояться 10—15 мин. Следы дихлорметана в водной фазе недопустимы, поскольку это снижает полноту извлечения вещества.

Объединенный дихлорметановый экстракт, пропущенный через слой сульфата натрия, упаривают до объема 10—15 см^3 и дополнительно очищают на концентрирующем патроне Sep Pak Silica по п. 9.1.3.

9.1.3. Очистка экстракта семян рапса на концентрирующих патронах Sep Pak Silica

Полученный по п. 9.1.2 раствор вносят с помощью медицинского шприца или разряжения, создаваемого водоструйным насосом, на концентрирующий патрон Sep Pak Silica (подготовленный по п. 7.11) со скоростью пропускания раствора 1—2 капли в сек. Колбу ополаскивают 2 см^3 хлористого метилена, который также наносят на патрон. После нанесения пробы патрон промывают 5 см^3 смеси хлористый метилен-этилацетат (1 : 1, по объему), затем 5 см^3 этилацетата, элюат отбрасывают. Вещества элюируют с патрона 15 см^3 2 %-ного раствора уксусной кислоты в этилацетате, собирая элюат в круглодонную колбу, упаривают при температуре не выше 40 °С досуха. Остаток растворяют в 4 см^3 подвижной фазы, подготовленной по п. 7.13.1 или 7.13.2 и анализируют содержание имазамокса по п. 9.3.1 или 9.3.2.

9.2. Масло

9.2.1. Экстракция

Образец масла массой 20 г помещают в коническую колбу вместимостью 200—250 см^3, растворяют в 100 см^3 гексана, переносят в делительную воронку вместимостью 500 см^3, добавляют 100 см^3 смеси для экстракции (смесь ацетонитрил-вода, 1 : 1, с добавлением 2 % ледяной уксусной кислоты), приготовленной по п. 7.5. Воронку интенсивно

встряхивают 2 мин. После полного разделения фаз нижний слой осторожно декантируют через бумажный фильтр, помещенный в конусную воронку, в мерный цилиндр вместимостью 250 $см^3$ с пришлифованной пробкой, доливают водой до 200 $см^3$. Раствор перемешивают и помещают в холодильник (4—6 °С) на 20—30 мин (раствор при этом мутнеет). Измеряют объем раствора, 1/5 его часть, эквивалентную 4 г масла (около 40 $см^3$), переносят в круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С до объема 8—10 $см^3$. Очищают на концентрирующих патронах С18 Sep Pak по п. 9.2.2.

9.2.2. Очистка экстракта на концентрирующих патронах С18 Sep Pak

Раствор в колбе, полученный по п. 9.2.1, вносят с помощью медицинского шприца или разряжения, создаваемого водоструйным насосом, на концентрирующий патрон С18 Sep Pak, подготовленный по п. 7.12.1, со скоростью пропускания раствора 1—2 капли в сек. После нанесения пробы патрон промывают 5 $см^3$ 0,01 N раствора соляной кислоты, элюат отбрасывают. Вещество элюируют с патрона 9 $см^3$ 25 %-ного раствора метанола в 0,05 М растворе уксуснокислого аммония (приготовленного по п. 7.7), собирая элюат в круглодонную колбу, упаривают его при температуре не выше 40 °С до объема около 3 $см^3$.

Полученный раствор, вносят с помощью медицинского шприца или разряжения, создаваемого водоструйным насосом, на концентрирующий патрон С18 Sep Pak, подготовленный по п. 7.12.2. Колбу ополаскивают дважды по 1 $см^3$ деионизованной воды, растворы также вносят на патрон. Скорость прохождения раствора через патрон не должна превышать 1—2 капли в сек.

Промывают патрон 3 $см^3$ деионизованной воды, затем 3 $см^3$ гексана. Гексан продавливают до нижнего края сорбента. Элюаты отбрасывают. Имазамокс элюируют с патрона 15 $см^3$ хлористого метилена, собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 4 $см^3$ подвижной фазы для ВЭЖХ (приготовленной по п. 7.13.1 или 7.13.2), центрифугируют (фильтруют через слой стекловаты, помещенный в конусную химическую воронку) и анализируют содержание имазамокса по п. 9.3.1 или 9.3.2

9.3. Условия хроматографирования

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны

Объем вводимой пробы: 20 мм^3

Рабочая длина волны: 240 нм и 254 нм*

9.3.1. Хроматографическая колонка стальная, длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Eclipse XDB C18, зернение 5 мкм

Температура колонки: 25 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–0,1 % орто-фосфорная кислота (20 : 80, по объему).

Скорость потока элюента: 0,8 см^3/мин.

Ориентировочное время выхода имазамокса: 7,0—7,2 мин.

9.3.2. Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Zorbax SB C8, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода–орто-фосфорная кислота (18 : 72 : 0.1, по объему).

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

Ориентировочное время выхода имазамокса: 14,4—14,8 мин.

Линейный диапазон детектирования 2—20 нг.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площади пиков вещества (в mAU*сек), находят среднее значение, с помощью градуировочной характеристики определяют концентрацию имазамокса в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1,0 мкг/см^3, разбавляют подвижной фазой, приготовленной по п. 7.13.1 или 7.13.2, не более чем в 50 раз.

* Хроматографирование пробы при 2-х длинах волн увеличивает надежность идентификации вещества.

10. Обработка результатов анализа

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

$$X = \frac{C \cdot K \cdot V}{m}$$

C – концентрация имазамокса, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$;
m – масса анализируемого образца, г.
K = 5, с учетом объема экстракта, взятого для анализа.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/кг;
r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2{,}8\sigma_r$.
При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

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

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.
Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:
*«содержание имазамокса в пробе менее 0,1 мг/кг»**
** – 0,1 мг/кг – предел обнаружения.*

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

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

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Контрольный параметр процедуры ($К_к$) рассчитывают по формуле:

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

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

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|К_к| \leq К, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приво-

дящие 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)

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

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

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

14. Разработчики

Ракитский В. Н., Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Волкова В. Н. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора).

gost.e-ecolog.ru