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

4.2. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Методические указания
МУК 4.1.2668—10, 4.1.2675—4.1.2679—10, 4.1.2683—4.1.2684—10, 4.1.2687—10, 4.1.2690—10, 4.1.2706—4.1.2709—10, 4.1.2768—10

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—228 с.

1. 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).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 2 августа 2010 г.

3. Введены впервые.

ББК 51.21

Верстка Е. В. Ломанова

Подписано в печать 25.02.11

Формат 60x88/16 Печ. л. 14,25

Тираж 200 экз. Заказ 46

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, 2011
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011

Содержание

Определение остаточных количеств клотианидина в воде, почве, зеленой массе, семенах и масле рапса, ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2668—10 4

Методика выполнения измерений остаточного содержания трифлоксистро-бина и его метаболита в ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2675—10 20

Методика выполнения измерений остаточного содержания тиаклоприда в зеленой массе, семенах и масле рапса, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2676—10 37

Методика выполнения измерений остаточного содержания протиоконазола по метаболиту протиоконазол-дестио в семенах, масле и зеленой массе рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2677—10 53

Определение остаточных количеств Пеноксулама в воде, почве, зерне и соломе риса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2678—10 70

Определение остаточных количеств гидразида малеиновой кислоты (малеинового гидразида) в почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2679—10 89

Методика выполнения измерений остаточного содержания триадименола в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2683—10 103

Методика выполнения измерений остаточного содержания тебуконазола в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2684—10 117

Методика выполнения измерений остаточного содержания мезосульфурон-метила в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2687—10 131

Методика выполнения измерений остаточного содержания спироксамина в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2690—10 149

Определение остаточных количеств эмамектина (эмамектина бензоата) в воде, почве, капусте, томатах, ягодах винограда и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2706—10 163

Измерение концентраций пикоксистробина в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2707—10 180

Определение остаточных количеств тирама в растительном масле методом газохроматографического парофазного анализа: МУК 4.1.2708—10 192

Измерение концентраций квинмерака в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2709—10 204

Определение остаточных количеств имидаклоприда в соке яблок и черной смородины, в масле кукурузы высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2768—10 216

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методика выполнения измерений остаточного содержания триадименола в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии

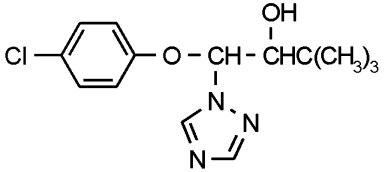
Методические указания
МУК 4.1.2683—10

1. Назначение и область применения

Настоящий документ устанавливает процедуру измерений массовой доли триадименола в ботве сахарной свеклы в диапазоне 0,05—0,5 млн$^{-1}$ (мг/кг), в корнеплодах сахарной свеклы в диапазоне 0,02—0,2 млн$^{-1}$ (мг/кг) методом капиллярной газожидкостной хроматографии.

Название вещества по ИСО: Триадименол

Название вещества по ИЮПАК: (1RS,2RS;1RS,2SR)-1-(4-хлорфенокси)-3,3-диметил-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)бутан-2-ол



Эмпирическая формула: $C_{14}H_{18}ClN_3O_2$

Молекулярная масса: 295,8

Химически чистый триадименол представляет собой бесцветный кристаллический порошок со слабым характерным запахом. Существует

в виде смеси двух диастерео-изомеров, находящихся в непостоянном соотношении. Температура плавления: 110 °С. Давление паров при 20 °С: 4—6 × 10^{-4} мПа. Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{ow} log P = 3,2. Растворимость (г/дм^3) при 20 °С: дихлорметан – 200—500, изопропанол – 50—100, гексан – 0,1—1,0, толуол – 20—50, вода – 0,033—0,062.

Вещество устойчиво к гидролизу при pH 5—9 и фотолизу.

Триадименол медленно разрушается в почве (DT_{50} = 110—375 дней).

Краткая гигиеническая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 700 млн$^{-1}$ (мг/кг); острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 5 000 млн$^{-1}$ (мг/кг); острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – более 0,9 мг/дм^3 воздуха. Триадименол вызывает раздражение кожи у кроликов. LC_{50} для рыб 17,4—27,3 мг/дм^3 (96 ч).

Триадименол нетоксичен для птиц, пчел, дождевых червей и водорослей.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД – 0,01 млн$^{-1}$ (мг/кг) массы тела человека; МДУ в корнеплодах сахарной свеклы – 0,05 млн$^{-1}$ (мг/кг).

Область применения препарата

Триадименол – системный фунгицид широкого спектра действия. Эффективен против возбудителей мучнистой росы, различных видов ржавчины, септориоза, твердой и пыльной головни, тифулеза, гельминтоспориоза, листовых пятнистостей на зерновых злаках, овощных и плодовых культурах, виноградниках. Используется как для обработки вегетирующих растений, так и для протравливания семян.

Применяется в России в качестве фунгицида в составе комбинированных препаратов для обработки посевов зерновых колосовых культур, сахарной свеклы и виноградников при норме расхода до 25 г д.в./га и для протравливания семян зерновых культур с нормой расхода до 300 г д.в. на 1 тонну зерна.

2. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений не превышает значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Анализируемый объект	Диапазон измерений массовой доли триадименола млн$^{-1}$ (мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, % при $P = 0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, $P = 0,95$, $n = 2$	Критическая разность для результатов анализа, полученных в двух лабораториях, $CD_{0,95}$, % ($n_1 = n_2 = 2$) $P = 0,95$
Ботва сахарной свеклы	От 0,05 до 0,10 вкл.	55	11	17	30	42
	Св. 0,10 до 0,5 вкл.	50	9	14	25	35
Корнеплоды сахарной свеклы	От 0,02 до 0,10 вкл.	53	15	22	42	53
	Св. 0,10 до 0,20 вкл.	40	8	12	22	29

3. Метод измерений

Метод основан на экстракции триадименола из ботвы и корнеплодов водным раствором ацетона, очистки экстрактов, содержащих триадименол, от коэкстрактивных компонентов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей, а также на колонке с силикагелем с последующим измерением содержания триадименола в очищенных экстрактах методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) при программировании температуры с термоионным детектором (ТИД) и обработкой хроматограмм по сумме площадей двух пиков изомеров триадименола методом абсолютной градуировки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл 2000М» с ТИД на азотсодержащие вещества с пределом детектирования не выше $2,82 \times 10^{-14}$ г/с (СКБ «Хроматэк», Россия)

Весы лабораторные общего назначения модели ВЛА-200 с наибольшим пределом взвешивания 200 г	ГОСТ 24104—2001
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 500 г	ГОСТ 24104—2001
Набор гирь	ГОСТ 7328—2001
Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 1-1-2-1; 1-1-2-2; 1-2-2-5; 1-2-2-10	ГОСТ 29227—91
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой П-2-5-0,1; П-2-10-0,2	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные 1-25;1-50; 1-100; 1-500; 1-1000	ГОСТ 1770—74
Шприц для ввода образцов для газового хроматографа, вместимостью 1—10 мм^3 (Hamilton, США)	

4.2. Реактивы

Аналитический стандарт триадименола с содержанием основного вещества 96,7 % (Байер, Германия)	
Ацетон, квалификации чда	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная или деионизованная	ГОСТ 6709—72
н-Гексан	ТУ 6-09-3375
Метилен хлористый (дихлорметан), квалификации хч	ГОСТ 12794—80
Натрия хлорид, квалификации хч	ГОСТ 4233—77
Натрия сульфат безводный, квалификации хч	ГОСТ 4166—76

4.3. Вспомогательные устройства, материалы

Азот газообразный (баллон), квалификации осч	ГОСТ 9293—74
Ванна ультразвуковая, модель D–50, фирма «Branson Instr. Co.» (США)	
Гомогенизатор «Omni-mixer» (Sorvall, США) или гомогенизатор	МРТУ 42-1505
Колонка кварцевая капиллярная ZB-1, длиной 25 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки 0,5 мкм, неподвижная фаза SE-30, фирма «Phenomenex» (США)	
Воронки делительные, вместимостью 100 см^3	ГОСТ 25336—82
Воронки конусные диаметром 30—37 мм	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе, вместимостью 50, 100 см^3	ГОСТ 25336—82

Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 25 см и внутренним диаметром 8—10 мм	
Компрессор (СКБ «Хроматэк», Россия)	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 10696—75
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы «Buchi» (Швейцария)	ТУ 25-11-917—74
Генератор водорода, модель SPE, фирма «General Electric» (США)	
Силикагель (0,063—0,2) мм для адсорбционной хроматографии («Мерк», Германия) I степени активности	
Стаканы химические, вместимостью 100 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Установка для перегонки растворителей с дефлегматором	ГОСТ 9737—93 (ИСО 641-75)
Фильтры бумажные «красная лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Колба Бунзена, вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82

Примечание. Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже приведенных в разделе 4.

5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

5.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007—76, ГОСТ 12.1.005—88.

5.2. При проведении анализов горючих и вредных веществ соблюдают требования противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и должны быть в наличии средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—90.

5.3. При выполнении измерений с использованием хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5.4. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.51313—03 и ГН 2.2.5.2308—07.

6. 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.

7. Условия выполнения измерений

7.1. При выполнении измерений соблюдают следующие условия.

Условия приготовления растворов и подготовки проб к анализу

– температура воздуха (20 ± 5) °С,

– атмосферное давление 84—106 кПа,

– относительная влажность воздуха не более 80 %.

7.2. Условия хроматографического анализа

Температура термостата испарителя 260 °С;

Температура детектора 300 °С.

Режим программирования температуры колонки:

Начальная температура 160 °С (1 мин), скорость подъёма температуры до 240 °С (0 мин) 20 °С/мин;

от 240 до 250 °С (4 мин), скорость подъёма температуры 5 °С/мин;

от 250 до 280 °С (5 мин) скорость подъёма температуры 20 °С/мин.

Расход газов:

газа-носителя (гелий, азот) – 3,5 $см^3$/мин;

водорода к ТИД 12,5 $см^3$/мин;

воздуха к ТИД 170 $см^3$/мин.

Деление потока: 1 : 2.

Объем вводимой пробы: 1 $мм^3$.

Время удерживания триадименола: 6 мин 35 с ± 0,2 мин

Линейный диапазон детектирования: 0,05—1,0 нг.

8. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей, приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, градуировка хроматографа, подготовка колонки с силикагелем.

8.1. Очистка органических растворителей

8.1.1. Очистка н-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до прекращения окрашивания последней в жел-

тый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

8.1.2. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над перманганатом калия и поташом (на 1 $дм^3$ ацетона 10 г $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3).

8.1.3. Очистка силикагеля

Силикагель I степени активности встряхивают с двойным объемом очищенного ацетона и затем фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Силикагель на фильтре промывают 1,5 объемом ацетона и затем высушивают при температуре 130 °С в течение 3 часов.

8.2. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстракта

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 8—10 мм уплотняют тампоном из стекловаты, медленно выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 3 г силикагеля I степени активности в 15 $см^3$ гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку промывают 20 $см^3$ гексана со скоростью 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

8.3. Определение объема элюента, необходимого для полного вымывания триадименола из колонки с силикагелем

При отработке методики или поступлении новой партии силикагеля проводят определение объёма элюента, необходимого для полного вымывания триадименола из колонки с силикагелем.

В круглодонную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 0,1 $см^3$ градуировочного раствора триадименола с массовой концентрацией 5 мкг/$см^3$ (раствор № 1) в смеси гексан–ацетон (8 : 2, по объему) (8.5.2). Отдувают растворитель током теплого воздуха, остаток растворяют в 3 $см^3$ смеси гексан–ацетон (8 : 2, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонку с силикагелем, подготовленную по 8.2. Промывают колонку 30 $см^3$ смеси гексан–ацетон (7 : 3, по объему), затем 40 $см^3$ смеси гексан–ацетон (1 : 1, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, отбирая последовательно фракции элюента по 10 $см^3$. Каждую фракцию упаривают, остатки растворяют в 2 $см^3$ смеси гексан–ацетон (8 : 2, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, а затем хроматографируют. Условия хромтографирования в соответствии с 7.2.

По результатам обнаружения триадименола в каждой из фракций определяют объем элюента, необходимый для полного вымывания триадименола из колонки.

8.4. Подготовка и кондиционирование хроматографической колонки

Капиллярную кварцевую колонку ZB-1 (типа SE-30) устанавливают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют при температуре 280 °С и скорости газа-носителя 2 $см^3$/мин в течение 8—10 часов.

8.5. Приготовление градуировочных растворов

8.5.1. Исходный градуировочный раствор триадименола с массовой концентрацией 100 мкг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают (0,010 ± 0,0001) г триадименола, растворяют в 40—50 $см^3$ смеси гексан–ацетон (8 : 2, по объему), доводят объем раствора этой же смесью до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре не выше –18 °С в течение 3-х месяцев.

8.5.2. Градуировочный раствор триадименола с массовой концентрацией 5 мкг/$см^3$ (раствор № 1)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 5 $см^3$ исходного градуировочного раствора триадименола с массовой концентрацией 100 мкг/$см^3$ (8.5.1), разбавляют смесью гексан–ацетон (8 : 2, по объему) и доводят объем до метки. Этот раствор используют для приготовления градуировочных растворов № 2—5.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре не выше –18 °С в течение месяца.

8.5.3. Градуировочные растворы триадименола с массовой концентрацией 0,05—0,5 мкг/$см^3$ (растворы № 2—5)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ помещают 1,0, 2,0, 5,0 и 10,0 $см^3$ градуировочного раствора триадименола с массовой концентрацией 5 мкг/$см^3$ (8.5.2), доводят объем раствора до метки смесью гексан–ацетон (8 : 2, по объему), тщательно перемешивают, получают градуировочные растворы № 2—5 с массовой концентрацией триадименола 0,05, 0,1, 0,25 и 0,5 мкг/$см^3$, соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед использованием.

8.6 Градуировка хроматографа

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость суммарной площади пиков изомеров (мВ · с) от массовой концентрации триадименола в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной градуировки по 4 градуировочным растворам.

В инжектор хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора (8.5.3) и анализируют при условиях хроматографирования по 7.2. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать предел повторяемости *r*.

По полученным данным строят градуировочную характеристику.

8.7. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировки проводят не реже 1 раза в три месяца, а также при смене реактивов или изменении условий анализа.

Для контроля стабильности используют вновь приготовленные градуировочные растворы с массовой концентрацией исследуемого вещества в начале, середине и в конце диапазона измерений, которые анализируют в точном соответствии с методикой.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждого контрольного образца выполняется условие (1)

$$\frac{\left|S_{изм} - S_{гр}\right|}{S_{гр}} \cdot 100 \le \hat{E}_{гр}, \text{ где} \qquad (1)$$

$S_{изм}$, $S_{гр}$ – сумма площадей пиков изомеров триадименола в образце для контроля, измеренная и найденная по градуировочной характеристике соответственно, усл. ед.;

$K_{гр}$ – норматив контроля, $K_{гр} = 0{,}5 \cdot \delta$, где

$\pm \delta$ – границы относительной погрешности, % (табл. 1).

Если условие стабильности не выполняется только для одного образца, то повторно анализируют этот образец для исключения результата, содержащего грубую ошибку.

Если градуировка нестабильна, выясняют причины нестабильности и повторяют контроль стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировки прибор градуируют заново.

9. Отбор, подготовка и хранение проб

Отбор проб производят 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) и правилами, определенными ГОСТ 17421—82 «Свекла сахарная для промышленной переработки. Требования при заготовках».

Пробы ботвы и корнеплодов сахарной свеклы хранят в холодильнике при температуре 0—4 °С не более суток; для длительного хранения пробы замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильнике при температуре –18 °С до анализа. Перед проведением анализа ботву и корнеплоды измельчают.

9.1. Экстракция триадименола

Приготовление водного раствора ацетона с объемной долей 70 %.

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ помещают 350 $см^3$ ацетона и доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора 1 неделя.

Навеску измельченной ботвы (20 г) или корнеплодов (25 г) помещают в стакан гомогенизатора вместимостью 500 $см^3$, приливают 100 $см^3$ водного раствора ацетона с объемной долей 70 % и гомогенизируют 3 мин при 8 000 об./мин. Гомогенат фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу Бунзена вместимостью 250 $см^3$. Осадок на фильтре промывают 50 $см^3$ водного раствора ацетона с объемной долей 70 %. Экстракт и промывную жидкость переносят в химический стакан, перемешивают, измеряют объем раствора и аликвоту его, эквивалентную 5 г образца, переносят в круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$. Далее проводят очистку экстракта по 9.2.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Приготовление насыщенного раствора хлорида натрия.

В коническую колбу вместимостью 200 $см^3$ вносят навеску (50 ± 2) г хлорида натрия, приливают (100 ± 2) $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают в течение 5 мин, полученный раствор фильтруют. Фильтрат является насыщенным раствором хлорида натрия. Срок годности раствора – 1 неделя.

Экстракт, полученный по 9.1 и помещенный в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка 5—7 $см^3$ при температуре не выше 40 °С. Водный остаток переносят в

делительную воронку вместимостью 100 см^3, приливают 20 см^3 насыщенного раствора хлорида натрия, 30 см^3 хлористого метилена и смесь встряхивают в течение 1 минуты. После разделения фаз нижний органический слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя 30 и 20 см^3 хлористого метилена. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 30 °С. Дальнейшую очистку проводят по 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

Сухой остаток в круглодонной колбе, полученный по 9.2, растворяют в 3 см^3 смеси гексан–ацетон (8 : 2, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонку, подготовленную по 8.2. Колбу обмывают 3 см^3 указанной выше смеси, которую также наносят на колонку. Промывают колонку 15 см^3 смеси гексан–ацетон (7 : 3, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Триадименол элюируют с колонки 30 см^3 смеси гексан–ацетон (1 : 1, по объему), собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3. Раствор упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 40 °С. Сухие остатки экстрактов корнеплодов и ботвы растворяют соответственно в 2 и 5 см^3 смеси гексан–ацетон (8 : 2, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и анализируют на содержание триадименола по 10.

Полнота извлечения триадименола при проведении всех операций подготовки пробы не менее 86 %.

10. Выполнение измерений

10.1. В испаритель хроматографа вводят 1 мм^3 очищенного экстракта анализируемой пробы (9.1—9.3), анализируют при условиях 7.2 и регистрируют хроматограмму. Каждый экстракт хроматографируют дважды. Каждый раз вычисляют сумму площадей пиков изомеров, затем рассчитывают их среднее значение.

10.2. Для каждого образца ботвы, корнеплодов сахарной свеклы повторяют операции по (9.1—9.3), 10.1.

11. Обработка результатов измерений

11.1. Для обработки результатов хроматографического анализа используют программу сбора и обработки хроматографической информации «Хроматэк Аналитик», версия 1.20.

Альтернативная обработка результатов.

Массовую долю триадименола X, млн$^{-1}$, в ботве, корнеплодах сахарной свеклы рассчитывают по формуле (2)

$$X = \frac{S_1 \cdot A \cdot V}{0,86 \cdot S_0 \cdot m}, \text{ где} \qquad (2)$$

S_1 – сумма площадей пиков изомеров триадименола в образце, мВ · с;

S_0 – сумма площадей пиков изомеров триадименола в градуировочном растворе, мВ · с;

A – массовая концентрация градуировочного раствора триадименола, мкг/см^3;

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

m – масса анализируемой части образца, соответствующая доле экстракта, использованной для очистки на колонке с силикагелем и последующего хроматографического определения, г.

11.2. За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (3)

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

X_1, X_2 – результаты параллельных определений массовой доли триадименола, млн$^{-1}$;

r – значение предела повторяемости, % (табл. 1).

Если условие (3) не выполняется, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

11.3. Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\overline{X} \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \overline{X}, \text{ при } P = 0,95, \text{ где}$$

$\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми по 11.2, млн$^{-1}$.

$\pm \delta$ – границы относительной погрешности измерений, % (табл. 1).

В случае, если полученный результат измерений ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись в журнале:

«*массовая доля триадименола в ботве менее 0,05 млн$^{-1}$ (более 0,5 млн$^{-1}$)*»;

«*массовая доля триадименола в корнеплодах менее 0,02 млн$^{-1}$(более 0,2 млн$^{-1}$)*»;

Экстракты, при хроматографировании которых получают аналитический сигнал триадименола (сумма площадей пиков изомеров), превышающий аналитический сигнал, получаемый при хроматографировании градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,5 мкг/см^3, разбавляют смесью гексан–ацетон (8 : 2, по объему), но не более чем в 10 раз, и анализируют в соответствии с данной методикой. При расчёте содержания триадименола учитывают разбавление.

12. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

12.1. Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

б) при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий и инспекционного контроля).

12.2. Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости каждая лаборатория использует пробы, оставленные на хранение.

12.3. Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле (4)

$$\frac{2 \cdot \left| X_{ñò1} - X_{ñò2} \right| \cdot 100}{(X_{ñò1} + X_{ñò2})} \le \mathrm{CD}_{0,95}, \text{ где} \qquad (4)$$

$X_{ср1}$, $X_{ср2}$ – средние значения массовой доли триадименола, полученные в первой и второй лабораториях, млн$^{-1}$.

$CD_{0,95}$ – значение критической разности, % (табл. 1).

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата измерений, проводимых двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их среднеарифметическое значение. Если критическая разность превышена, то выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (5.3.3).

При разногласиях руководствуются ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (5.3.4).

13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости по 6.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 и показателя правильности по 6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

14. Разработчики

Дубовая Л. В., науч. сотр., Макеев А. М., зав. лаб., канд. биол. наук (ГНУ ВНИИ фитопатологии, 143050, Московская обл., п/о Большие Вяземы).

gost.e-ecolog.ru