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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточного содержания пестицидов в воде, почве и сельскохозяйственных культурах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2913—11; 4.1.2914—11; 4.1.2920—4.1.2922—11; 4.1.2937—11

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21+51.23
О60

О60 **Определение** остаточного содержания пестицидов в воде, почве и сельскохозяйственных культурах: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012.—88 с.

1. Разработаны Всероссийским научно-исследовательским институтом фитопатологии.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 2.06.2011 № 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 12 июля 2011 г.

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

ББК 51.21+51.23

Редактор Н. Е. Акопова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 07.02.12

Формат 60x88/16 Печ. л. 5,5

Тираж 200 экз. Заказ 5

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, 2012
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012

Содержание

Методика измерений остаточного содержания флуопирама в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2913—11 4
Методика измерений остаточного содержания дифлюфеникана в воде, почве, зерне и соломе хлебных злаков методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2914—11 18
Методика измерений остаточного содержания флуоксастробина в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2920—11 32
Методика измерений остаточного содержания клотианидина в зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2921—11 48
Определение остаточных количеств тефлутрина в луке репке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2922—11 61
Методика измерений остаточного содержания тиаклоприда в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2937—11 75

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
12 июля 2011 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методика измерений остаточного содержания флуопирама в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2913—11

Введение

Флуопирам – новый фунгицид из класса пиридинилэтилбензамидов. Он эффективен в борьбе с возбудителями мучнистой росы, серой гнили, склеротиниоза и монилиального ожога на виноградниках, посадках семечковых и косточковых плодовых, овощных и полевых культурах. Механизм его действия связан с ингибированием комплекса II в электронтранспортной цепи митохондрий.

Проходит регистрационные испытания в Российской Федерации в качестве фунгицида в составе смесевых препаратов с триазолами на посевах зерновых колосовых злаков с нормой расхода до 15 г д.в./га.

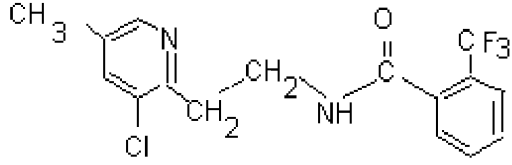
1. Общие положения

Свидетельство о метрологической аттестации от 27.01.2011 № 01.00225/5—11.

Настоящий документ устанавливает процедуру измерений массовой концентрации флуопирама в воде в диапазоне 0,001—0,010 мг/дм^3, массовой доли в почве и зерне в диапазоне 0,01—0,10 мг/кг, в соломе в диапазоне 0,05—0,50 мг/кг методом капиллярной газожидкостной хроматографии.

Название вещества по ИСО: флуопирам.

Название вещества по ИЮПАК: N-{2-[3-хлор-5-(трифторметил)пиридин-2-ил]этил}-2-(трифторметил)бензамид.



$C_{16}H_{11}ClF_6N_2O$.
Мол. масса: 396,7.

Белый порошок без запаха. Температура плавления: 117,5 °С. Давление паров при 20 °С: $1,2 \times 10^{-6}$ Па. Коэффициент распределения н-октанол/вода при 40 °С: K_{ow} log P = 3,3 (pH 6,5). Растворимость (г/дм^3) при 20 °С: ацетон, дихлорметан, метанол, этилацетат – все более 250, толуол – 62,2, гептан – 0,66, вода – 0,016.

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 содержания флуопирама, мг/дм^3, мг/кг	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta$, % 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, $CD_{0,95}$, % ($n_1 = n_2 = 2$)
1	2	3	4	5	6	7
Вода	От 0,0010 до 0,005 вкл.	70	14	21	39	51
	Св. 0,005 до 0,010 вкл.	50	10	17	28	43
Почва	От 0,010 до 0,05 вкл.	65	13	20	36	49
	Св. 0,05 до 0,10 вкл.	42	9	14	25	35

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
Зерно	От 0,010 до 0,05 вкл.	65	17	25	47	61
	Св. 0,05 до 0,10 вкл.	45	10	15	28	37
Солома	От 0,05 до 0,10 вкл.	45	10	15	28	37
	Св. 0,10 до 0,5 вкл.	30	8	12	22	29

3. Метод измерений

Метод основан на экстракции флуопирама из воды гексаном, из почвы, зерна и соломы водным ацетоном, очистке экстрактов, содержащих флуопирам, от коэкстрактивных компонентов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с флоризилом, разделением компонентов очищенных экстрактов методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) при программировании температуры с последующим измерением содержания флуопирама с использованием электронозахватного детектора (ЭЗД) и обработкой хроматограмм методом абсолютной калибровки.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл 2000М» с ЭЗД (СКБ «Хроматэк», Россия) (номер Госреестра № 14516-95)

Весы аналитические Sartorius 6110 с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и пределом допустимой погрешности 0,0001 г — ГОСТ 24104—2001

Весы лабораторные Metler P-160 с наибольшим пределом взвешивания до 160 г и пределом допустимой погрешности 0,005 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
Микрошприц МШ-1Ф,	ТУ 64-1-2850

4.2. Реактивы

Флуопирам (CAS 658066-35-4) с содержанием основного вещества не менее 99,1 %, аналитический стандарт (Байер, Германия)	
Ацетон, квалификации чда	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная или деионизированная	ГОСТ 6709—79
н-Гексан, квалификации хч	ТУ 6-09-3375—78
Калий углекислый, квалификации хч	ГОСТ 4221—76
Калия перманганат, квалификации хч	ГОСТ 20490—75
Кальция хлорид, квалификации хч	ГОСТ 4161—77
Кислота серная, квалификации хч	ГОСТ 4204—77
Натрий углекислый, квалификации хч	ГОСТ 83-63
Натрий серно-кислый, безводный, квалификации хч	ГОСТ 4166—76
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), квалификации ч	ГОСТ 22300—76

4.3. Вспомогательные устройства, материалы

Азот газообразный (баллон), квалификации осч	ГОСТ 9293—74
Аппарат для встряхивания проб АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Ванна ультразвуковая, модель D-50, фирма Branson Instr. Co. (США)	
Дистиллятор Cyclon III, модель 4 BD (Fistreem, Великобритания)	
Установка Elgastat B 114 с патроном Elgacan B 114 для получения деионизированной воды (Elga, Великобритания)	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки делительные вместимостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая ZB-5 (типа SE-52), длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки	

0,5 мкм, фирма «Phenomenex» (США) или аналогичная	
Мельница лабораторная электрическая	ТУ 46-22-236—84
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi (Швейцария)	ТУ 25-11-917—76
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
Флоризил для колоночной хроматографии с размером частиц 60—100 меш («Acros Organics», США)	

Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов с техническими и метрологическими характеристиками, аналогичными приведенным в разделе 4.

5. Требования безопасности

5.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007—76, 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 2.2.5.2308—07.

6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы контроля при проведении процедуры контроля погрешности анализа.

7. Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия.

7.1. 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 термостата детектора 280 °С.
Режим программирования температуры колонки:
– начальная температура 160 °С;
– изотермический режим при 160 °С – 2 мин;
– скорость подъема температуры:
в диапазоне от 160 до 235 °С – 25 °С/мин;
в диапазоне от 235 до 250 °С – 3 °С/мин;
– изотермический режим при 250 °С – 5 мин;
– скорость подъема температуры
в диапазоне от 250 до 270 °С – 20 °С/мин;
– изотермический режим при 270 °С – 5 мин.
Расход газов:
– газа-носителя (азот) 2,5 $см^3$/мин;
– поддувочного газа через детектор 25 $см^3$/мин.
Деление потока: 1 : 3.
Объем вводимой пробы: 1 $мм^3$.
Время удерживания флуопирама: (8,1 ± 0,2) мин.
Линейный диапазон детектирования: 0,01—0,10 нг.

8. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка колонки с флоризилом.

8.1. Очистка органических растворителей

8.1.1. Очистка н-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до прекращения окрашивания последней в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом. Срок хранения – 1 неделя.

8.1.2. Очистка этилацетата

Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %

Навеску (5 ± 0,1) г натрия углекислого в конической колбе растворяют в 40—60 $см^3$ дистиллированной воды. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора – 1 неделя.

Этилацетат промывают последовательно раствором натрия углекислого с массовой долей 5 %, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют. Срок хранения – 1 неделя.

8.1.3. Очистка ацетона

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

8.2. Кондиционирование хроматографической колонки

Капиллярную кварцевую колонку ZB-5 (типа SE-52) 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 ч.

8.3. Подготовка колонки с флоризилом 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 5 г флоризила в 20 $см^3$ смеси гексан–этилацетат (8 : 2, по объему). Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку промывают 15 $см^3$ гексана со скоростью 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

8.4. Определение объема элюента, необходимого для полного вымывания флуопирама из колонки с флоризилом

При отработке методики или поступлении новой партии флоризила проводят определение объема элюента, необходимого для полного вымывания флуопирама из колонки с флоризилом.

В круглодонную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 0,1 $см^3$ градуировочного раствора флуопирама с массовой концентрацией 10 мкг/$см^3$ в этилацетате (п. 8.5.2). Раствор упаривают досуха, остаток растворяют в 3 $см^3$ смеси гексан–этилацетат (8 : 2, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 8.3. Промывают колонку 50 $см^3$ смеси гексан–этил-

ацетат (8 : 2, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду. Затем через колонку пропускают 50 $см^3$ смеси гексан–этилацетат (6 : 4, по объему), отбирая последовательно по 5 $см^3$ элюата. Каждую фракцию упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С, сухие остатки растворяют в 2 $см^3$ смеси гексан–этилацетат (8 : 2, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и затем хроматографируют в соответствии с п. 7.2.

По результатам обнаружения флуопирама в каждой из фракций определяют объем смеси гексан–этилацетат (6 : 4, по объему), необходимый для полного вымывания флуопирама из колонки.

8.5. Приготовление градуировочных растворов

8.5.1. Исходный раствор флуопирама для градуировки с массовой концентрацией 100 мкг/$см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают (0,010 ± 0,0001) г флуопирама, растворяют в 40—50 $см^3$ этилацетата, доводят объем раствора до метки этилацетатом, тщательно перемешивают.

Раствор хранят при температуре не выше минус 18 °С не более 2 месяцев.

8.5.2. Градуировочный раствор флуопирама с массовой концентрацией 10 мкг/$см^3$ (раствор № 1)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 $см^3$ исходного раствора флуопирама с концентрацией 100 мкг/$см^3$ (п. 8.5.1), разбавляют смесью гексан–этилацетат (8 : 2, по объему) до метки. Этот раствор используют для приготовления рабочих градуировочных растворов № 2—5.

Градуировочный раствор № 1 хранят при температуре не выше минус 18 °С в течение месяца.

8.5.3. Градуировочные растворы флуопирама с массовой концентрацией (0,01—0,10) мкг/$см^3$ (растворы № 2—5)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,1, 0,2, 0,5 и 1,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1 флуопирама с массовой концентрацией 10 мкг/$см^3$ (п. 8.5.2), доводят до метки смесью гексан–этилацетат (8 : 2, по объему), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией флуопирама 0,01, 0,02, 0,05 и 0,1 мкг/$см^3$ соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед использованием.

8.6. Градуировка хроматографа

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации флуопирама в растворе (мкг/$см^3$),

устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 градуировочным растворам.

В инжектор хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора (п. 8.5.3) и анализируют при условиях п. 7.2. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать предела 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)

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

$S_{изм}$, $S_{гр}$ – значение площади пика флуопирама в образце для контроля, измеренное и найденное 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 производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.79 № 2051—79) и правилами, определенными ГОСТ Р.51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», 17.4.3.01—83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», 28168—89 «Почвы. Отбор проб», 13586.3—83 «Зерно. Правила приемки и методы

отбора проб», Р.50436—92 «Зерновые. Отбор проб зерна», 27262—87 «Корма растительного происхождения. Методы отбора проб».

Пробы воды анализируют в день отбора или замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильной камере при температуре минус 18 °С не более 2 недель.

Образцы почвы подсушивают на воздухе в темноте, помещают в герметичную полиэтиленовую тару и хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С не более 4 недель. Для длительного хранения образцы почвы замораживают и хранят при температуре минус 18 °С.

Пробы зерна и соломы подсушивают до стандартной влажности (в соответствии с ГОСТ 10852—86) и хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

9.1. Экстракция

9.1.1. Вода. 100 $см^3$ отфильтрованной воды помещают в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, добавляют 30 $см^3$ смеси гексана и воронку интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз верхний органический слой отделяют и фильтруют через слой безводного сульфата натрия в круглодонную колбу. Водную фазу экстрагируют гексаном еще дважды порциями 30 и 20 $см^3$. Объединенную органическую фракцию упаривают досуха на роторном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухой остаток растворяют в 10 $см^3$ смеси гексан–этилацетат (8 : 2, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и анализируют на содержание флуопирама по п. 10.

9.1.2. Почва. Образец воздушно-сухой почвы массой 20 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 $см^3$, добавляют 100 $см^3$ смеси ацетон–вода (8 : 2, по объему), перемешивают и колбу помещают на встряхиватель на 40 мин. Суспензию фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу Бунзена вместимостью 250 $см^3$. Почву повторно экстрагируют 50 $см^3$ смеси ацетон–вода (8 : 2, по объему) в течение 30 мин при встряхивании и фильтруют. Измеряют объем объединенного экстракта и $^1/_4$ его часть, эквивалентную 5 г образца, переносят в круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$, куда приливают 25 $см^3$ дистиллированной воды. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.

9.1.3. Зерно, солома. Образец размолотого зерна (10 г) или соломы (5 г) помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 $см^3$, приливают 20 $см^3$ дистиллированной воды и спустя 10 мин 80 $см^3$ ацетона. Суспензию перемешивают в течение 40 мин на аппарате для встряхивания и фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в

колбу Бунзена вместимостью 250 см^3. Осадок на фильтре промывают 50 см^3 смеси ацетон–вода (8 : 2, по объему). Экстракт и промывную жидкость переносят в химический стакан, перемешивают, измеряют объем раствора. Отбирают $^1/_2$ часть экстракта зерна, эквивалентную 5 г образца, или $^1/_5$ часть экстракта соломы, эквивалентную 1 г образца, переносят в круглодонную колбу вместимостью 250 см^3, куда приливают 25 см^3 дистиллированной воды. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Отобранные аликвоты экстрактов почвы, зерна и соломы, полученные по пп. 9.1.2 и 9.1.3 и помещенные в круглодонные колбы, упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка (не менее 20 см^3) при температуре не выше 40 °С. Водный остаток переносят в делительную воронку вместимостью 100 см^3. Колбу ополаскивают 10 см^3 дистиллированной воды, которую также переносят в делительную воронку. К водному раствору приливают 30 см^3 гексана и содержимое интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз 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 гексана. Объединенную органическую фракцию упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с флоризилом

Сухой остаток экстрактов почвы, зерна и соломы, полученный по п. 9.2, растворяют в 2 см^3 смеси гексан–этилацетат (8 : 2, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 2 мин. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 8.3. Колбу обмывают 2 см^3 смеси гексан–этилацетат (8 : 2, по объему), которые также наносят на колонку. Колонку промывают 40 см^3 смеси гексан–этилацетат (8 : 2, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Флуопирам элюируют с колонки 45 см^3 смеси гексан–этилацетат (6 : 4, по объему), собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3. Раствор упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухой остаток экстрактов почвы, зерна и соломы растворяют в 5 см^3 смеси гексан–этилацетат (8 : 2, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 2 мин, и анализируют на содержание флуопирама по п. 10.

Полнота извлечения флуопирама при проведении всех операций подготовки пробы не менее 88 % для образцов почвы, зерна и соломы и не менее 93 % для образцов воды.

10. Выполнение измерений

10.1. В инжектор хроматографа вводят 1 мм^3 очищенного экстракта анализируемой пробы (пп. 9.1—9.3), анализируют при условиях п. 7.2 и регистрируют хроматограмму. Каждый экстракт хроматографируют дважды.

10.2. Для каждого образца воды, почвы, зерна и соломы повторяют операции по пп. 9.1—9.3, 10.1.

11. Обработка результатов измерений

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

Альтернативная обработка результатов.

По градуировочной характеристике находят значение массовой концентрации флуопирама в экстрактах, C, мкг/см^3.

Массовую концентрацию флуопирама X (мг/дм^3) в образцах воды рассчитывают по формуле (2)

$$X = \frac{\tilde{N} \cdot V_{\text{ýêñòð}}}{0,93 \cdot V_{\text{âîäû}}} \qquad (2)$$

Массовую долю флуопирама X (мг/кг) в образцах почвы, зерна и соломы рассчитывают по формуле (3)

$$X = \frac{\tilde{N} \cdot V_{\text{ýêñòð}}}{0,88 \cdot m}, \text{ где} \qquad (3)$$

C – значение массовой концентрации флуопирама в экстракте, мкг/см^3;

$V_{экстр}$ – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

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

$V_{воды}$ – объем анализируемой части образца воды, взятой на экстракцию, см^3;

0,88 и 0,93 – коэффициент извлечения флуопирама, учитывающий все процедуры подготовки пробы.

11.2. За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (4)

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r \text{ , где} \qquad (4)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений массовой концентрации (доли) флуопирама, мг/дм^3 (мг/кг);

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

Если условие (4) 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 п. 11.2, мг/дм^3 (мг/кг);

$\pm \delta$ – 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 концентрация флуопирама в воде менее 0,001 мг/дм*^{3} (*более 0,010 мг/дм*^{3})»;

«*массовая доля флуопирама в почве и зерне менее 0,01 мг/кг* (*более 0,10 мг/кг*)»;

«*массовая доля флуопирама в соломе менее 0,05 мг/кг* (*более 0,50 мг/кг*)».

Экстракты, при хроматографировании которых получают аналитический сигнал флуопирама, превышающий аналитический сигнал, получаемый при хроматографировании градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,1 мкг/см^3, разбавляют и анализируют в соответствии с данной методикой.

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 (5)

$$\frac{2 \cdot \left| C_{ñð1} - \tilde{N}_{ñð2} \right| \cdot 100}{(\tilde{N}_{ñð1} + \tilde{N}_{ñð2})} \le CD_{0,95}, \text{ где} \qquad (5)$$

C_{cp1}, C_{cp2} – средние значения массовой концентрации (доли), полученные в первой и второй лабораториях, мг/дм^3 (мг/кг);

$CD_{0,95}$ – 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 («Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений»), используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости по п. 6.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 и показателя правильности по п. 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

Разработаны Всероссийским научно-исследовательским институтом фитопатологии (Дубовая Л. В., Макеев А. М.).

gost.e-ecolog.ru