Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в воде, почве, сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2916—11; 4.1.2931—11; 4.1.2933—11; 4.1.2935—11

Издание официальное

Москва • 2011

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в воде, почве, сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2916—11; 4.1.2931—11; 4.1.2933—11; 4.1.2935—11

ББК 51.21+51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в воде, почве, сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—72 с.

ISBN 978—5—7508—1080—2

1. 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).

2. 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.

3. Введены в действие с момента утверждения.

4. Введены впервые.

ББК 51.21+51.23

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

Подписано в печать 15.12.11

Формат 60x88/16 Печ. л. 4,5

Тираж 200 экз. Заказ 161

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 эпидемнологии Роспотребнадзора, 2011

Содержание

Определение остаточных количеств трициклазола в воде, почве, *зеленой массе, зерне и соломе риса* методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2916—11 4

Определение остаточных количеств диметоморфа в воде, семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2931—11 21

Определение остаточных количеств биспирибака кислоты в воде, почве, зерне и соломе риса хроматографическими методами: МУК 4.1.2933—11 36

Определение остаточных количеств этаметсульфурон-метила в воде и почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2935—11 57

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

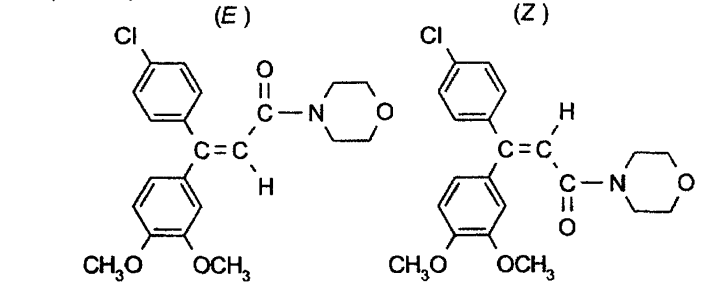
Определение остаточных количеств диметоморфа в воде, семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2931—11

Свидетельство о метрологической аттестации № 0074.28.01.11 от 02.03.2011.

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для определения массовых концентраций диметоморфа в воде, семенах и масле рапса в диапазоне 0,001—0,01 мг/дм^3 и 0,01—0,1 мг/кг, соответственно.

(E,Z)-4-[3-(4-(хлорфенил)-3-(3,4-диметоксифенил)акрилоил]морфолин (IUPAC)



$C_{21}H_{22}ClNO_4$.
Мол. масса 387,9.

Смесь (E)- и (Z)-изомеров в соотношении 1 : 1.

Бесцветное кристаллическое вещество без запаха. Температура плавления 127—148 °С; (E)-изомер – 135,7—137,5 °С, (Z)-изомер – 169,2—170,2 °С. Давление паров при 25 °С: (E)-изомер – $9,7 \cdot 10^{-4}$ мПа, (Z)-изомер – $1,0 \cdot 10^{-3}$ мПа. Растворимость в органических растворителях смеси (E)- и (Z)-изомеров (г/дм^3): гексан – 0,11; метанол – 39; этилацетат – 48,3; толуол – 49,5; ацетон – 100, дихлорметан – 461. Растворимость в воде при 20 °С (мг/дм^3): 19 (pH 5), 18 (pH 7), 16 (pH 9). Коэффициент распределения н-октанол–вода (20 °С) K_{ow}logP = 2,63 (E)-изомер; 2,73 (Z)-изомер. Гидролитически и термически стабилен при нормальных условиях. Устойчив более 5 лет в темноте. (E)- и (Z)-изомеры на солнечном свету подвержены взаимопревращению.

Краткая токсикологическая характеристика: Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 3 500—4 300 мг/кг, мышей 3 700—5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 5 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс > 4,2 мг/дм^3 (4 ч).

Область применения препарата: Диметоморф – системный фунгицид для борьбы с заболеваниями, вызываемыми оомицетами, особенно с возбудителями милдью винограда и фитофтороза картофеля и томатов.

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/дм^3, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ±δ, %, $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Вода	от 0,001 до 0,01 вкл.	50	3,6	10	14
Семена рапса	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,8	11	15
Масло рапса	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,2	9	13

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/дм^3, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3,мг/кг	Полнота извлечения вещества, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Вода	0,001	0,001—0,01	88,11	1,7	3,5
Семена рапса	0,01	0,01—0,1	82,29	1,5	3,4
Масло рапса	0,01	0,01—0,1	82,87	1,5	3,4

2. Метод измерений

Метод основан на определении диметоморфа с использованием капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД) после извлечения вещества из анализируемых образцов воды – дихлорметаном, семян и масла рапса – ацетонитрилом, очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с флорисилом.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $3,5 \cdot 10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой — Номер Госреестра 14516-08

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, 2-250-2, 2-500-2 — ГОСТ 1770—74

Меры массы — ГОСТ 7328—2001

Микрошприц типа SGE-Cromatek, вместимостью 10 мм^3 — Номер Госреестра 39206-08

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 250, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Диметоморф, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 98,2 %, аттестованное значение погрешности ± 0,4 % (НПК «Блок-1»)	СОП 76-07
Азот газообразный нулевой, марка А (99,999 %) в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14-2167—84
Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистилированная)	ГОСТ Р 52501—2005
н-Гексан (гексан), для ВЭЖХ	ТУ 6-09-06-657—84
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кальций хлористый (хлорид кальция), хч, насыщенный водный раствор	ГОСТ 450—77
Кислота серная концентрированная, хч	ГОСТ 4204—77
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794—80
Натрий серно-кислый (сульфат натрия) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый (карбонат натрия), хч	ГОСТ 83—79
Флорисил, для колоночной хроматографии (60—100 меш) фирм «SERVA», «MERK» (Германия) или аналогичный	
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора)	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

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	

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 1 000 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Воронки стеклянные конусные типа В-36-80 ХС и В-56-80 ХС	ГОСТ 25336—82
Гомогенизатор	
Груша резиновая	ТУ9398-05-0576-9082—2003
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы конические (плоскодонные) вместимостью 100, 250—300 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Колбы круглодонные на шлифе (для упаривания) вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колонка стеклянная для препаративной хроматографии, длиной 25 см, внутренним диаметром 10—12 мм	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Стаканы химические, вместимостью 100, 250 и 600 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая колонка капиллярная DB-1701, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	

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 по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—79, а также требования, изложенные в технической документации на газовый 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 на должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см^2), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576-03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалиста, имеющего квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе, освоившего данную методику и подтвердившего экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

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 градуировочных растворов, растворов внесения, установление градуировочной характеристики, приготовление смесей растворителей для очистки экстрактов на колонке, подготовка колонки с флорисилом, проверка хроматографического поведения диметоморфа на ней.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Ацетонитрил

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 $дм^3$ ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 $дм^3$ ацетонитрила 10 г карбоната калия).

7.1.2. н-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. Дихлорметан и этилацетат

7.1.3.1. Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %. Навеску (25 ± 0,1) г натрия углекислого помещают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в бидистиллированной воде, доводят водой до метки, перемешивают.

7.1.3.2. Очистка растворителей. Каждый растворитель промывают последовательно 5 %-м водным раствором натрия углекислого, 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 градуировочных растворов

7.2.1. Исходный раствор диметоморфа для градуировки (концентрация 200 мкг/$см^3$)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,01 г диметоморфа, растворяют в 50—70 $см^3$ этилацетата доводят до метки этим же растворителем, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

7.2.2. Раствор № 1 диметоморфа для градуировки (концентрация 20 мкг/$см^3$)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10,0 $см^3$ исходного раствора диметоморфа для градуировки с концентрацией 200 мкг/$см^3$ (п. 7.2.1), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.2.3. Рабочие растворы №№ 2—5 диметоморфа для градуировки (концентрация 0,2—2,0 мкг/см^3)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0, 2,5, 5,0 и 10 см^3 раствора № 1 диметоморфа с концентрацией 20 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией диметоморфа 0,2, 0,5, 1,0 и 2,0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике не более 14 дней.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость суммы площадей хроматографических пиков E- и Z-изомеров (мВ · с) от концентрации диметоморфа в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки № 2—5.

В инжектор хроматографа вводят 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений.

Градуировочную характеристику проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значение суммы площадей отличается более чем на 12 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.4. Приготовление смесей гексан-этилацетат для очистки экстрактов на колонке с флорисилом

7.4.1. Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 9 : 1). В мерную колбу вместимостью 250 см^3 помещают 225 см^3 гексана и 25 см^3 этилацетата, перемешивают.

7.4.2. Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 7 : 3). В мерную колбу вместимостью 250 см^3 помещают 175 см^3 гексана и 75 м^3 этилацетата, перемешивают.

7.4.3. Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 1 : 1). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50 см^3 гексана и 50 см^3 этилацетата, перемешивают.

7.5. Приготовление растворов внесения

7.5.1. Исходный раствор диметоморфа для внесения (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г диметоморфа, растворяют в 50—70 см^3 ацетонитрила, доводят до

метки этим же растворителем, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

7.5.2. Раствор № 1 диметоморфа для внесения (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10,0 см^3 исходного раствора диметоморфа для внесения с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.6. Подготовка колонки с флорисилом для очистки экстрактов

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 10—12 мм уплотняют тампоном из стекловаты, выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 4 г флорисила в 30 см^3 гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента, на который помещают слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку последовательно промывают смесями гексан-этилацетат в объемном соотношении 7 : 3, затем – 9 : 1, порциями по 30 см^3, скорость прохождения растворителя 1—2 кап./с. Колонка готова к работе.

7.7. Проверка хроматографического поведения диметоморфа на колонке с флорисилом

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 раствора № 1 диметоморфа с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.5.2), упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 3 см^3 смеси гексан–этилацетат (9 : 1, по объему), помещая на ультразвуковую баню на 40—60 с, и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.6. Колбу обмывают дважды этой же смесью растворителей, порциями по 3 см^3, которые также наносят на колонку. Скорость прохождения растворителя через колонку – 1—2 кап./с. Промывают колонку 30 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 9 : 1, затем 100 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 7 : 3, элюат отбрасывают.

Затем колонку промывают 60 см^3 смеси гексан–этилацетат (1 : 1, по объему) со скоростью 1—2 кап./с. Фракционно (по 10 см^3) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 2 см^3 смеси гексан–этилацетат (1 : 1, по объему) анализируют содержание диметоморфа по п. 9.4.

Фракции, содержащие диметоморфа, объединяют и вновь анализируют.

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

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

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТами: вода – ГОСТ Р 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», рапс – ГОСТ 10852—6 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 10583—76 «Рапс. Требования при заготовках и поставках», масло – ГОСТ 52062—2003 «Масло растительное. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р 53457—2009 «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).

Отобранные пробы воды хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более недели. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С. Перед анализом образцы воды фильтруют через неплотный бумажный фильтр.

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

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

9. Выполнение определения

9.1. Вода

9.1.1. Экстракция

Образец отфильтрованной воды объемом 400 см^3 помещают в делительную воронку объемом 1 000 см^3, добавляют 75 см^3 дихлорметана, делительную воронку встряхивают в течение двух минут. После полного разделения слоев нижний органический слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу на 250 см^3. Повторяют экстракцию дважды, используя по 50 см^3 дихлорметана.

Объединенную органическую фракцию упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С. Сухой остаток подвергают дополнительной очистке по п. 9.1.2.

9.1.2. Очистка экстракта на колонке с флорисилом

Остаток, полученный по п. 9.1.2, находящийся в круглодонной колбе, растворяют в 0,5 см^3 этилацетата, помещают на ультразвуковую баню на 30 с, затем добавляют 4,5 см^3 гексана, выдерживая еще 1 мин на ультрозвуковой бане. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.6. Колбу обмывают дважды смесью гексан–этилацетат (9 : 1, по объему) порциями по 3 см^3, которые также наносят на колонку. Скорость прохождения растворителя через колонку – 1—2 кап./с. Промывают колонку 50 см^3 гексана, 30 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 9 : 1, затем 100 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 7 : 3, элюат отбрасывают.

Диметоморф элюируют с колонки 60 см^3 смеси гексан-этилацетат в объемном соотношении 1 : 1 со скоростью 1—2 кап./с, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 150 см^3, раствор упаривают досуха при температуре не выше 35 °С, остаток растворяют в 2 см^3 (пробы воды) и 1 см^3 (пробы семян и масла рапса) смеси гексан–этилацетат (1 : 1, по объему) и анализируют на содержание диметоморфа по п. 9.4.

9.2. Семена рапса

9.2.1. Экстракция

Пробу семян рапса массой 20 г помещают в коническую колбу на 250—300 см^3, добавляют 50 см^3 ацетонитрила и помещают на аппарат для встряхивания на 30 мин.

Пробам дают отстояться, затем надосадочную жидкость фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через двойной фильтр «красная лента». В коническую колбу с пробой вносят новую порцию ацетонитрила объемом 30 см^3 и повторно экстрагируют на аппарате для встряхивания в течение 20 мин, затем раствор фильтруют на воронке Бюхнера. Фильтр промывают ацетонитрилом, порцией 20 см^3.

Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в делительную воронку на 250 см^3 и подвергают очистке по п. 9.2.2.

9.2.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К ацетонитрильному экстракту, полученному по п. 9.2.1 и помещенному в делительную воронку на 250 см^3, добавляют 30 см^3 гексана,

интенсивно встряхивают в течение 2—3 мин. После полного разделения слоев, верхний гексановый слой отбрасывают. Ацетонитрильный экстракт возвращают в делительную воронку и повторяют операцию очистки с новой порцией гексана объемом 30 $см^3$.

Затем ацетонитрильный раствор переносят в колбу для упаривания на 150 $см^3$, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С. Сухой остаток подвергают дополнительной очистке на колонке с флорисилом по п. 9.1.2.

9.3. 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 50 $см^3$ ацетонитрила. Воронку интенсивно встряхивают 2 мин. После полного разделения фаз нижний слой осторожно декантируют через бумажный фильтр, помещенный в конусную воронку, в химический стакан вместимостью 250 $см^3$. Экстракцию повторяют новой порцией ацетонитрила объемом 30 $см^3$.

Растворы объединяют, переносят в делительную воронку на 250 $см^3$ и подвергают очистке в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с флорисилом по п.п. 9.2.2 и 9.1.2.

9.4. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором.

Колонка капиллярная DB-1701, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм.

Температура детектора: 320 °С

испарителя: 300 °С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 130 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 25 градусов в минуту до температуры 280 °С, выдержка 16 мин.

Скорость газа 1 (азот): давление 80 кПа, 33,12 см/с, поток 1,625 $см^3$/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 3; сброс 6,9 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Ориентировочное время выхода диметоморфа:

E-изомер ~ 18 мин

Z-изомер ~ 19 мин.

Линейный диапазон детектирования: 0,2—2,0 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 2,0 мкг/см^3, разбавляют смесью гексан–этилацетат (1 : 1, по объему), не более, чем в 50 раз.

10. Обработка результатов анализа

Содержание диметоморфа в пробе (X, мг/дм^3, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V}{m}, \text{ где}$$

C – концентрация диметоморфа, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной суммы площадей хроматографических пиков Z- и E-изомеров, мкг/см^3;

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

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

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/дм^3, 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;

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

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 диметоморфа в пробе менее воды – 0,001 мг/дм^3, семян и масле рапса – 0,01 мг/кг»**

** – 0,001 мг/дм^3, 0,01 мг/кг – предел обнаружения диметоморфа в пробах воды, семян и масла рапса, соответственно.*

13. Контроль качества результатов измерений

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

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

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

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

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

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/дм^3, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

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

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R)

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

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/дм^3, мг/кг;

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

14. Разработчики.

Ракитский В. Н., Юдина Т. В., Горячева Л. В., Иванов Г. Е. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора).

gost.e-ecolog.ru