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 трициклазола в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе риса методом капиллярной газожидкостной хроматографии

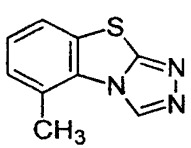
Методические указания
МУК 4.1.2916—11

Свидетельство о метрологической аттестации № 0089.05.05.11 от 11.05.2011.

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения массовой концентрации трициклазола в воде в диапазоне 0,005—0,05 мг/дм^3 и в почве в диапазоне 0,05—0,5 мг/кг, а также уровня остаточных количеств в зеленой массе в диапазоне 0,05—0,5 мг/кг, в зерне в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг и соломе риса в диапазоне 0,1—1,0 мг/кг.

Название по ИЮПАК: 5-метил-1,2,4-триазоло[3,4-*b*] бензотиазол.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_9H_7N_3S$.

Молекулярная масса: 189,2.

Агрегатное состояние: кристаллическое вещество.

Цвет, запах: вещество бежевого цвета без ощутимого запаха.

Температура плавления: 184,6—187,2 °С.

Температура кипения: 275 °С, разлагается до кипения.

Давление паров: 5,86 × 10^{-4} мПа (при 20 °С).

Растворимость в воде (при 20 °С) – 0,596 г/дм^3.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 20 °С): дихлорэтан – 42,94; метанол – 26,53; ацетон – 13,78; н-октанол – 7,49; ксилол – 4,94; этилацетат – 4,92; n-гептан – 0,019. В кислотных и основных растворителях не растворяется, так как не диссоциирует на ионы.

Коэффициент распределения октанол–вода (pH 7, 25 °С): K_{ow} logP = 1,42.

Трициклазол стабилен в водных растворах в пределах pH от 3 до 10, при 20 °С.

Краткая токсикологическая характеристика: трициклазол относится к веществам умеренно опасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для самцов крыс – 337,5 мг/кг; для самок крыс – 289,7 мг/кг) и мало опасным по дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг), но к умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ для крыс (4 ч) более 5 000 мг/м^3). Не вызывает раздражения глаз и не раздражает кожу. Трициклазол не генотоксичен и не онкогенен.

Область применения: трициклазол – фунгицид защитного действия, предотвращает проникновение в растение клеток гриба. Применяется для борьбы с пирикуляриозом (Pyricularia oryzae) в посевах риса с нормой расхода по препарату – 0,3—0,4 кг/га.

МДУ Трициклазола (в импортируемой продукции): зерно и солома риса – 1,0 мг/кг.

1. Метрологическая характеристика метода

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительные интервалы среднего результата для полного диапазона концентраций ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 1

Метрологические параметры для трициклазола

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм^3)	Показатель точности (граница относительной погрешности), ±δ, %, $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Вода	0,005—0,01 вкл.	40	2,62	7,28	10,20
	0,01—0,05 вкл.	30	4,32	12,01	16,82
Почва	0,05—0,1 вкл.	50	5,79	16,10	22,54
	0,1—0,5 вкл.	25	5,24	14,57	20,39
Зеленая масса	0,05—0,1 вкл.	50	4,54	12,62	17,67
	0,1—0,5 вкл.	25	6,04	16,79	23,51
Зерно риса	0,02—0,1 вкл	50	3,14	8,73	12,22
	0,1—0,2 вкл	25	5,46	15,18	21,26
Солома риса	0,1—1,0 вкл	25	5,42	15,06	21,08

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для трициклазола

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	Предел обнаружения, мг/кг (мг/дм^3)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм^3)	Полнота извлечения вещества, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Вода	0,005	0,005—0,05	89,2	3,20	1,35
Почва	0,05	0,05—0,5	82,2	5,68	2,04
Зеленая масса	0,05	0,05—0,5	84,1	4,58	1,89
Зерно	0,02	0,02—2,0	84,7	3,95	1,63
Солома	0,10	0,10—1,0	78,3	4,26	1,54

2. Метод измерений

Метод основан на определении трициклазола методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием термоионного детектора после его экстракции из образцов органическими растворителями, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами и на концентрирующих патронах Диапак С.

Идентификация проводится по времени удерживания, а количественное определение – методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность обеспечивается подбором капиллярной колонки и условий программирования температуры.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические «OHAUS», EP 114 с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г, класс точности по ГОСТ 24104-1 – специальный (I)	
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г «ACCULAB» V600, соответствуют классу точности по ГОСТ 24104-1 – средний (III)	
Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микрошприц для газовой хроматографии «Hamilton, 1700», объем 10 $мм^3$, фирма «SUPELCO», кат. № 20972	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Хроматограф газовый «Кристалл 5000.1» с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в Паратион-метиле 3×10^{-14} $г/см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки.	Номер в государственном реестре средств измерений 14516-95
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Трициклазол, CAS 131983-72-7 аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 98,0 %, фирма Dr. Ehreustorfer GmbH, аккредитованная по ИСО-9001-2000	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84

Вода бидистиллированная (бидистиллят), деионизированная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709—72
Гелий, очищенный марки «А»	ТУ 51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцово-кислый, чда	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Кислота соляная, хч	ГОСТ 3118—77
Концентрирующие патроны Диапак С (0,6 г), фирма «БиоХимМак СТ»	ТУ 4215-002-05451931—94
Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Алонж прямой с отводом для вакуума (АО-14/23) для работы с концентрирующими патронами Диапак С – ГОСТ 25336—82	
Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1»	
Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат. № 3120-0250, фирма «NALGENE»	
Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OLSZTYN UM-4	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Воронки делительные на 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней B-480, фирма «Buchi»	
Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 $см^3$ и 4 000 $см^3$ ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая HP-5 длина 10 м, внутренний диаметр 0,53 мм, толщина пленки 2,6 мкм, фирма «Hewlett Packerd»	

Насос диафрагменный FT.19, фирма «KNF Neu Laboport»	
Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4 000 $см^3$ и приемной конической колбой объемом 1 000 $см^3$	
Фильтры бумажные, «красная лента»	ТУ-6-09-1678—86
Центрифуга MPW-350e с набором полипропиленовых банок емкостью 200 $см^3$	
Шприц инъекционный однократного применения объемом 10 $см^3$	ГОСТ 24861—91 (ИСО 7886-84)

Допускается применение хроматографических колонок и 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, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. 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.

5. 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.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

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

7. Подготовка к выполнению определений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка концентрирующих патронов Диапак С для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на концентрирующих патронах Диапак С, установление градуировочной характеристики.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 ч. Затем ацетонитрил сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей.

Ацетонитрил перегоняют при температуре 81,5 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 81,5 °С отбрасывают.

7.1.2. Очистка ацетона

Ацетон помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцово-кислый калий из расчета 1 г/дм^3.

Ацетон перегоняют при температуре 56,2 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 56,2 °С отбрасывают.

7.1.3. Приготовление бидистиллированной воды

Дистиллят помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцово-кислый калий из расчета 1 г/дм^3 и кипятят в течение 6 ч.

Собирают фракции, отогнанные при температуре 100,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 100,0 °С отбрасывают.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление рабочих растворов

7.2.1.1. Приготовление 0,1 М раствора соляной кислоты.

Мерным цилиндром отбирают 8,2 см^3 концентрированной соляной кислоты и осторожно переносят в мерную колбу на 1 000 см^3, куда предварительно наливают около 400 см^3 дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до

метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой).

7.2.1.2. Приготовление подкисленного ацетона.

К ацетону пипеткой добавляют концентрированную соляную кислоту до pH ≈ 1. При приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой.

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.2.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией трициклазола 1,0 мг/см^3.

Взвешивают 50 мг трициклазола в мерной колбе объемом 50 см^3. Навеску растворяют в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике в течение 12 месяцев.

7.2.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией трициклазола 10,0 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов и для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике в течение 6 месяцев.

7.2.2.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией трициклазола 5,0 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления стандартных растворов, для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 3 хранится в холодильнике в течение 6 месяцев.

7.2.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией трициклазола 2,5 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 4 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 4 хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

7.2.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией трициклазола 0,5 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном.

Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 5 хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

7.3. Построение градуировочного графика

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации трициклазола в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 0,5; 2,5; 5,0 и 10,0 мкг/см^3.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

7.4. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения трициклазола на них

7.4.1. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 см^3/мин (1—2 кап./с).

Патрон Диапак С устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 см^3 (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 10 см^3 ацетона, затем 10 см^3 хлористого метилена. Элюаты отбрасывают.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения трициклазола на концентрирующих патронах Диапак С

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора трициклазола в ацетоне с концентрацией 10 мкг/см^3 и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 4 см^3 хлористого метилена, тщательно обмывают стенки концентратора и наносят на подготовленный патрон. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3 и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Исходную колбу обмывают сначала 4 см^3 хлористого метилена, затем 5 см^3 смеси ацетона с хлористым метиленом в соотношении 5 : 95, и четырьмя порциями смеси ацетона с хлористым метиленом в соотношении 1 : 1 объемом 5 см^3 каждая и последовательно вносят их на патрон. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы объемом по

100 см^3 и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 1 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие трициклазол, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюента.

Изучение поведения трициклазола на концентрирующих патронах Диапак С проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии патронов.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», № 2051—79 от 21.08.79, а также в соответствии ГОСТ Р 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.3.01—83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 28168—89 «Почвы. Отбор проб», ГОСТ 13586.3—83 «Зерно. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р 50436—92 (ИСО 950—79) «Зерновые. Отбор проб зерна» и ГОСТ 27262—87 «Корма растительного происхождения. Методы отбора проб».

Пробы воды хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С; пробы почвы – в полиэтиленовой таре в морозильнике при температуре –18 °С.

Отобранные пробы зерна и соломы подсушивают до стандартной влажности и хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

Для длительного хранения пробы почвы подсушивают при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Сухие почвенные образцы могут храниться в темной таре в течение года. Перед анализом сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

9. Подготовка проб и выполнение измерений

9.1. Вода

9.1.1. Экстракция

Пробу воды объемом 250 см^3 помещают в делительную воронку объемом 500 см^3, прибавляют туда 20 г хлористого натрия и перемешивают до полного растворения соли. Трициклазол экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 50 см^3, встряхивая каждый раз делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в дели-

тельной воронке нижний слой (хлористый метилен) объединяют в концентраторе объемом 250 см^3, собирая его через слой безводного сульфата натрия. Экстракт выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка на концентрирующих патронах Диапак С

Сухой остаток, полученный в п. 9.1.1 растворяют в 4 см^3 хлористого метилена, тщательно обмывают стенки концентратора и вносят на заранее подготовленный концентрирующий патрон Диапак С. Элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают сначала 4 см^3 хлористого метилена, а затем 5 см^3 смеси ацетона с хлористым метиленом в соотношении 5 : 95, вносят полученные растворы на патрон, элюаты отбрасывают.

Трициклазол элюируют 5 см^3 смеси ацетона с хлористым метиленом 1 : 1, собирая элюент в концентратор объемом 100 см^3 и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.2. Почва

9.2.1. Экстракция

Пробу почвы весом 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 см^3, прибавляют туда 40 см^3 подкисленного ацетона и помещают в ультразвуковую ванну, заполненную дистиллированной водой с температурой 50 °С и выдерживают в течение 15 мин. Затем пробу центрифугируют в течение 15 мин при скорости 4 000 об./мин. Супернатант фильтруют через фильтр «красная лента» в концентратор объемом 250 см^3. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 40 см^3 подкисленного ацетона и помещая каждый раз на 10 мин в ультразвуковую ванну, заполненную дистиллированной водой с температурой 50 °С. Пробы центрифугируют в течение 10 мин при скорости 4 000 об./мин, супернатант фильтруют. Экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 и упаривают до водного остатка **(осторожно, вспенивание!)** на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.2.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К водному остатку в концентраторе, полученному по п. 9.2.1, добавляют 50 см^3 дистиллированной воды, перемешивают содержимое в концентратора и переносят в делительную воронку объемом 250 см^3.

Добавляют в делительную воронку 5 г хлористого натрия, перемешивают содержимое воронки. Трициклазол экстрагируют тремя порциями хлористого метилена по 30 см^3, встряхивая каждый раз делительную воронку 2 мин. Хлористый метилен собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см^3 и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.1.2 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С».

Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.3. Зеленая масса

9.3.1. Экстракция и очистка полученного экстракта

Пробу измельченной зеленой массы риса массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, приливают 50 см^3 ацетонитрила и помещают сначала на аппарат для встряхивания проб на 10 мин, а затем в ультразвуковую ванну на 10 мин. Экстракт фильтруют в делительную воронку объемом 250 см^3 через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 50 см^3 ацетонитрила и помещая пробу в ультразвуковую ванну на 10 мин. Экстракты объединяют в делительной воронке объемом 250 см^3.

К объединенному экстракту в воронке добавляют 30 см^3 гексана и встряхивают содержимое воронки в течение 2 мин. После разделения фаз нижний слой ацетонитрила сливают в стеклянный стакан объемом 100 см^3, гексан отбрасывают. Экстракт возвращают в делительную воронку и повторяют промывку еще раз, используя 30 см^3 гексана. Промытый ацетонитрильный экстракт переносят в концентратор объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей» и по п. 9.1.2 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С».

Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.4. Зерно и солома риса

9.4.1. Экстракция и очистка полученного экстракта

Образец измельченного зерна риса массой 20 г (для соломы риса масса навески 5 г) помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, добавляют 10 см^3 дистиллированной воды и выдержи-

вают 5 мин при комнатной температуре. Трицикла́зол экстрагируют 50 см^3 ацетонитрила (для соломы риса – 100 см^3), помещая пробы сначала на аппарат для встряхивания проб на 10 мин, а затем в ультразвуковую ванну на 10 мин. Экстракт фильтруют в делительную воронку объемом 500 см^3 через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 50 см^3 ацетонитрила (для соломы риса – 70 см^3) и помещая пробу в ультразвуковую ванну на 10 мин. Экстракты объединяют в делительной воронке объемом 250 см^3.

К объединенному экстракту в воронке добавляют 30 см^3 гексана и встряхивают содержимое воронки в течение 2 мин. После разделения фаз нижний слой ацетонитрила сливают в стеклянный стакан объемом 100 см^3, гексан отбрасывают. Экстракт возвращают в делительную воронку и повторяют промывку еще раз, используя 30 см^3 гексана. Промытый ацетонитрильный экстракт переносят в концентратор объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей» и по п. 9.1.2 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С».

Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.5. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый «Кристалл 5000.1» с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в Паратион-метиле 3×10^{-14} г/см^3 и приспособлениями для капиллярной колонки.

Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая HP-5 длина 10 м, внутренний диаметр 0,53 мм, толщина пленки 2,6 мкм, фирма «J&W Scientific».

Температура термостата колонки программированная: начальная температура – 180 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки по 30 °С в минуту до 275 °С, время анализа – 7 мин.

Температура испарителя – 280 °С, детектора – 320 °С.

Газ 1 – гелий (газ-носитель), давление на входе – 10 кПа, линейная скорость – 33,306 см/с, давление на выходе – 101,3 кПа; поток через колонку – 3,046 см^3/мин; мертвое время – 0,50 мин.

Газ 2 – гелий, режим – нормальный, деление потока – 1 : 4, расход во время анализа – 12,2 см^3/мин. Регулятор давления гелия – РРГ-10; регулятор расхода гелия – РРГ-11.

Газ 4 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 30 см^3/мин.

Газ 5 – водород, расход во время анализа – 11,5 см^3/мин.

Газ 6 – воздух, расход – 200 см^3/мин.

Продувка детектора азотом после анализа – 50 см^3/мин в течение 3 мин при температуре колонки 270 °С.

Абсолютное время удерживания трициклазола: 5 мин 47 с ± 2 % мин.

Объем вводимой пробы: 1 мм^3.

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,5—10,0 нг.

10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение химического анализа «Хроматэк Аналитик», версия 1.20.

Содержание трициклазола в пробах рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{S_{пр} \cdot A \cdot V}{100 \cdot S_{ст} \cdot m} \cdot P, \text{ где}$$

X – содержание трициклазола в пробе, мг/кг;

$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мВ;

$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мВ;

A – концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;

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

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

P – содержание трициклазола в аналитическом стандарте, %.

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 $r = 2{,}8 \times \sigma_r$.

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

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

«*содержание вещества в пробе менее 0,02 мг/кг*».*

* – *0,02 мг/кг – предел обнаружения.*

13. Контроль качества результатов измерений

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

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

Контроль стабильности градуировочной характеристики для трициклазола проводят при смене основного градуировочного раствора № 1 каждые 12 месяцев, при смене основных градуировочных растворов № 2 и 3 – каждые 6 месяцев, при смене основных градуировочных растворов № 4 и 5 – каждые 3 месяца, а также в начале и окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание трициклазола в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,5 до 10,0 мкг/см^3.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq 2{,}26, \text{ где}$$

X – концентрация трициклазола контрольного измерения, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора трициклазола в гексане, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

2,26 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 2,26 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов трициклазола, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 7.3.

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 соответственно), мг/кг, при этом:

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

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

Норматив контроля К 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 в двух разных лабораториях, мг/кг;

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

14. Разработчики

Калинин В. А., профессор, канд. с-х. наук., Калинина Т. С., ст. н. сотр., канд. с.-х. наук, Довгилевич А. В., ст. н. сотр., канд. хим. наук.

Российский государственный аграрный университет МСХА им. К. А. Тимирязева.

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (499) 976-37-68, факс: (499) 976-43-26.

gost.e-ecolog.ru