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 этаметсульфурон-метила в воде и почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

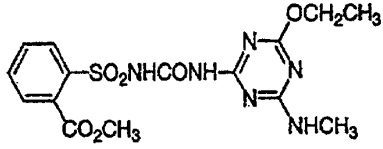
Методические указания
МУК 4.1.2935—11

Свидетельство о метрологической аттестации № 0083.20.04.11 от 25.04.2011.

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовых концентраций этаметсульфурон-метила в воде и почве в диапазонах 0,0005—0,005 мг/дм^3 и 0,01—0,1 мг/кг, соответственно.

Этаметсульфурон-метил

2-[[[[(4-Этокси-6-метиламино-1,3,5-триазин-2-ил)амино]карбонил]амино]сульфонил]-бензойная кислота, метиловый эфир (IUPAC).



$C_{15}H_{18}N_6O_6S$.

Мол. масса 410,4.

Белое кристаллическое вещество. Температура плавления 194 °С. Давление паров $7{,}73 \cdot 10^{-7}$ мПа (при 20 °С). Растворимость в органических растворителях при 20 °С (в г/дм^3): ацетон – 1,6; ацетонитрил – 0,83;

н-гексан – 0,005; дихлорметан – 3,9; метанол – 0,35; этанол – 0,17; этилацетат – 0,68. Растворимость в воде при 25 °С (в мг/дм^3): 1,7 (pH 5), 50 (pH 7), 410 (pH 9). Гидролитическая стабильность зависит от pH: DT_{50} 41 день (pH 5), стабилен при pH 7 и pH 9. Константа диссоциации pK_a 4,6.

Краткая токсикологическая характеристика: Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс > 5,7 мг/дм^3.

Область применения: Этаметсульфурон-метил – гербицид класса сульфонилмочевин, рекомендуется к применению на посевах озимого и ярового рапса, подсолнечника для подавления роста однолетних и многолетних двудольных сорняков.

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), %, $P = 0,95$		Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
		по методу внесено-найдено	граница расширенной неопределенности*, U			
Вода	от 0,0005 до 0,005 вкл.	9,9	50	3,0	8	12
Почва	от 0,01 до 0,1 вкл.	15,8	50	3,7	10	14
* U – граница расширенной неопределенности при коэффициенте охвата 2, в соответствии с ГОСТ 27384—2002 «Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств» и документом SANCO/10684/2009						

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	0,0005	0,0005—0,005	94,13	2,73	1,5
Почва	0,01	0,01—0,1	86,39	3,18	1,7

2. Метод измерений

Метод основан на определении этаметсульфурон-метила с использованием обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором после извлечения вещества из анализируемого образца почвы смесью ацетон–вода, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами, затем на концентрирующем патроне C18 Sep Pak Classic. Для концентрирования и очистки пробы воды использованы патроны для твердофазной экстракции C18 Sep Pak Vac 6cc.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны фирмы «Agilent» — Номер Госреестра 16193-06

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

pH-метр (pH-211) фирмы «Hanna Instrument» — Номер Госреестра 20378-00

Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2 — ГОСТ 1770—74

Меры массы — ГОСТ 7328—2001

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 см^3 — ГОСТ 29227—91

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

Этаметсульфурон-метил, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 98,9 %, CAS № 97780-06-8 (фирма «DuPont»)	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14-2167—84
Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистилированная)	ГОСТ Р 52501—2005
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кальций хлористый (хлорид кальция), хч, насыщенный водный раствор	ГОСТ 450—77
Кислота ортофосфорная, хч, 85 %	ГОСТ 6552—80
Кислота уксусная, ледяная, хч	ГОСТ 61—75
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794—80
Натрия гидроокись (гидроксид натрия), хч	ГОСТ 4328—77
Натрий серно-кислый (сульфат натрия) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый (карбонат натрия), хч	ГОСТ 83—79
Натрий фосфорно-кислый двузамещенный, 12-водный, хч	ГОСТ 4172—76
Натрий хлористый, хч, насыщенный водный раствор	ГОСТ 4233—77
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора)	ТУ 6-09-4173—85

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аллонж прямой с отводом для вакуума (для работы с концентрирующими патронами)	
Баня ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	
Бумага индикаторная универсальная pH 1-10	ТУ 6-09-1181—89
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 $см^3$	ГОСТ 9737—93

Воронки стеклянные конусные типа В-36-80 ХС и В-56-80 ХС	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-05-0576-9082—2003
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы конические (плоскодонные) с пришлифованной пробкой вместимостью 250—300 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Колбы круглодонные на шлифе (для упаривания) вместимостью 50, 150 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Мембранные фильтры микропористые, марки ММК, капроновые, диаметром 50 мм, размер пор 0,45 мкм	ТУ 9471-002-10471723—2003
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Патроны для твердофазной экстракции (картриджи) C18 Sep-Pak Vac 6cc (500 mg), WAT043395 (Waters, США)	
Патроны для твердофазной экстракции (картриджи) C18 Sep-Pak Classic (360 mg), WAT051940 (Waters, США)	
Сито с диаметром отверстий 1 мм	
Стаканы химические, вместимостью 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Eclipse XDB C18, зернение 5 мкм	
Центрифуга роторная, скорость вращения до 3 500 об./мин, с центрифужными стаканами объемом 100 $см^3$	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 $мм^3$	
Шприц медицинский инъекционный однократного применения вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ 24861—91 (ИСО 7886—84)

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 жидкостный 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 ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном хроматографе, освоивших данную методику и подтвердивших 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, раствора внесения, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, приготовление растворов, концентрирующих патронов, проверка хроматографического поведения этаметсульфурон-метила на патроне С18 Sep Pak Classic.

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. Хлористый метилен

7.1.2.1. 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.

7.1.2.2. Очистка растворителя. 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. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

7.2.1. Приготовление раствора ортофосфорной кислоты с массовой долей 0,1 % (0,1 %-й раствор). В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 250—300 $м^3$ бидистиллированной воды, вносят 1 $см^3$ ортофосфорной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

7.2.2. Приготовление подвижной фазы. В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 350 $см^3$ ацетонитрила, вносят 650 $см^3$ 0,1 %-го раствора ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2) при скорости подачи растворителя 0,8 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов

7.4.1. Исходный раствор этаметсульфурон-метила для градуировки (концентрация 100 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,0100 г этаметсульфурон-метила, растворяют в 50—60 $см^3$ ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение 3 месяцев.

Растворы № 1—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

7.4.2. Раствор № 1 этаметсульфурон-метила для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора этаметсульфурон-метила с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.4.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение месяца.

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

7.4.3. Рабочие растворы № 2—5 этаметсульфурон-метила для градуировки (концентрация 0,05—0,5 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.4.2), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией этаметсульфурон-метила 0,05; 0,1; 0,2 и 0,5 мкг/см^3 соответственно.

Рабочие растворы готовят непосредственно в день проведения анализа.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мЕА · с) от концентрации этаметсульфурон-метила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки № 2—5.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков действующего вещества, на основании которых строят градуировочную зависимость.

Градуировочный график проверяют перед проведением измерения по анализу одного из градуировочных растворов. Если значение площади отличается более, чем на 11 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.6. Приготовление растворов ортофосфорной кислоты

Для приготовления раствора ортофосфорной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм^3 (1 М раствор) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 6,9 см^3 ортофосфорной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

Для приготовления раствора ортофосфорной кислоты с молярной концентрацией 0,005 моль/дм^3 (0,005 М раствор) в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 5 см^3 1 М раствора ортофосфорной кислоты, доводят до метки водой, тщательно перемешивают.

7.7. Приготовление раствора уксусной кислоты с массовой долей 0,005 % (0,005 %-й раствор)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0 см^3 ледяной уксусной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают. Получают раствор уксусной кислоты с массовой долей 1,0 %.

Для приготовления 0,005 %-го раствора уксусной кислоты в мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 2,5 см^3 раствора с массовой долей 1,0 %, доводят до метки водой, тщательно перемешивают.

7.8. Приготовление раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 1 моль/дм^3 (1 М раствор)

В мерную колбу вместимостью 250 см^3, содержащую 100—150 см^3 бидистиллированной воды, помещают (10 ± 0,1) г натрия гидроксида, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.9. Приготовление раствора натрия фосфорно-кислого двузамещенного с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 М раствор)

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают (35,8 ± 0,1) г двузамещенного фосфорно-кислого натрия ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$), растворяют в 700—800 см^3 дистиллированной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.10. Подготовка фосфатного буферного раствора (pH 10)

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают (53,8 ± 0,1) г двузамещенного фосфорно-кислого натрия ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$), растворяют в 700—800 см^3 бидистиллированной воды, вносят 20 см^3 1 М раствора гидроксида натрия, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

Контролируют pH буферного раствора с помощью pH-метра, доводят значение до pH 10, применяя 1 М растворы едкого натра или ортофосфорной кислоты.

7.11. Подготовка концентрирующих патронов C18 Sep Pak Classic и Vac 6cc

Патроны C18 Sep Pak Classic или Vac 6cc устанавливают на аллонж с прямым отводом для вакуума*. Сверху в патрон C18 Sep Pak Classic устанавливают медицинский шприц объемом не менее 10 $см^3$, используемый в качестве емкости для элюента.

Концентрирующие патроны промывают последовательно 10 $см^3$ ацетонитрила, затем 15 $см^3$ бидистиллированной воды. Процедуру проводят с использованием вакуума, скорость потока растворителей через патрон не должна превышать 5 $см^3$/мин, при этом нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.12. Проверка хроматографического поведения этаметсульфурон-метила на концентрирующем патроне C18 Sep Pak Classic

В круглодонную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 0,1 $см^3$ градуировочного раствора № 1 этаметсульфурон-метила с концентрацией 10 мкг/$см^3$ (п. 7.4.2), растворитель упаривают досуха при температуре не выше 35 °С, остаток растворяют в 10 $см^3$ буферного раствора с pH 10 (п. 7.10) и вносят на концентрирующий патрон, подготовленный по п. 7.11. Скорость прохождения раствора через патрон не должна превышать 2—3 кап./с. Элюат отбрасывают.

Промывают патрон 10 $см^3$ 0,005 % уксусной кислоты (п. 7.7), затем 15 $см^3$ смеси ацетонитрил—0,005 М ортофосфорная кислота (15 : 85, по объему). Высушивают патрон пропусканием воздуха (с использованием вакуума) в течение 2 мин. Этаметсульфурон-метил элюируют с патрона 10 $см^3$ ацетонитрила, собирая 2 порции элюата по 5 $см^3$ каждая непосредственно в круглодонные колбы. Растворы в колбах упаривают досуха при температуре не выше 35 °С. Остаток в каждой колбе растворяют в 2 $см^3$ подвижной фазы (приготовленной по п. 7.2) и анализируют содержание этаметсульфурон-метила по п. 9.3. При обнаружении вещества только в первой фракции элюирование этаметсульфурон-метила с патрона осуществляют 5 $см^3$ ацетонитрила; при наличии его в обеих, объем элюента увеличивают до 10 $см^3$.

---

* В отсутствие специального аллонжа, жидкость продавливают через патрон с помощью шприца, скорость продавливания раствора не должна превышать 2—3 кап./с.

Примечание: Проверку хроматографического поведения этаметсульфурон-метила следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии патронов и растворителей.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТ: вода – Р 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб»; почва – 17.4.3.01—83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб», 28168—89 «Почвы. Отбор проб» и «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 суток. Почву подсушивают в темноте до постоянного веса и хранят в защищенном от света месте при комнатной температуре не более недели. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С. Перед анализом образцы воды фильтруют через неплотный бумажный фильтр, почвы – просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм.

9. Выполнение определения

9.1. Вода

Образец отфильтрованной воды объемом 100 $см^3$ помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250—300 $см^3$ с пришлифованной пробкой, вносят 1,89 г натрия фосфорно-кислого двузамещенного 12-водного, тщательно перемешивают.

Подготовленную пробу вносят на концентрирующий патрон C18 Sep Pak Vac 6cc, подготовленный по п. 7.11, со скоростью пропускания раствора 2—3 кап./с используя разряжение, создаваемое водоструйным насосом. После нанесения пробы патрон промывают 10 $см^3$ 0,005 % уксусной кислоты (п. 7.11), затем 15 $см^3$ смеси ацетонитрил–0,005 М ортофосфорная кислота (15 : 85, по объему), элюат отбрасывают. Вещество элюируют с патрона 10 $см^3$ ацетонитрила, собирая элюат в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 50 $см^3$. Растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С досуха, остаток растворяют в 1 $см^3$ подвижной фазы, приготовленной по п. 7.2 и анализируют содержание этаметсульфурон-метила по п. 9.3.

9.2. Почва

9.2.1. Экстракция

Образец воздушно-сухой почвы массой 10 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250—300 см^3, вносят 100 см^3 смеси ацетон–вода (9 : 1, по объему) и экстрагируют 15 мин на ультразвуковой бане.

Пробе дают отстояться, затем надосадочную жидкость фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через двойной фильтр «красная лента». Почвенный остаток повторно экстрагируют 50 см^3 смеси ацетон–вода (9 : 1, по объему) на ультразвуковой бане в течение 15 мин, раствор фильтруют на воронке Бюхнера. Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в колбу для упаривания на 250 см^3 и упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С до водного остатка (объем 10—15 см^3). Очищают перераспределением в системе несмешивающихся растворителей по п. 9.2.2, затем на концентрирующем патроне С18 Sep Pak Classic по п. 9.2.3.

9.2.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Водный остаток в колбе, полученный по п. 9.2.1 переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3, добавляют 90 см^3 0,1 М раствора натрия фосфорно-кислого двузамещенного (п. 7.9), предварительно обмыв им колбу, в которой находилась проба, перемешивают, вносят в воронку 20 см^3 хлористого метилена, интенсивно встряхивают в течение 2 мин, после полного разделения фаз нижний дихлорметановый слой отбрасывают. Водную фазу обрабатывают хлористым метиленом еще 2 раза, используя по 20 и 15 см^3 растворителя, при встряхивании 1—2 мин. Нижний дихлорметановый слой отбрасывают.

Затем водную фазу подкисляют 1 М ортофосфорной кислотой до pH 3 (контроль по индикаторной бумаге), вносят 20 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия, перемешивают. Затем в воронку вносят 30 см^3 дихлорметана, интенсивно встряхивают в течение 1 мин, после полного разделения фаз нижний дихлорметановый слой переносят в коническую колбу на 250—300 см^3. Экстракцию этаметсульфурон-метила повторяют еще дважды порциями дихлорметана объемом 30, затем 20 см^3. Для обеспечения лучшего расслаивания проб, раствор переносят в центрифужный стакан и центрифугируют 5 мин при 3 000 об./мин. Объединенный дихлорметановый экстракт фильтруют через слой (около 2 см) безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в

химическую воронку, в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 150 см^3, упаривают досуха. Остаток растворяют в 10 см^3 фосфатного буферного раствора, pH 10 (п. 7.10) и дополнительно очищают на концентрирующем патроне C18 Sep Pak Classic по п. 9.2.3.

9.2.3. Очистка экстракта на концентрирующем патроне C18 Sep Pak Classic

Водный раствор, полученный по п. 9.2.2, вносят на концентрирующий патрон C18 Sep Pak Classic, подготовленный по п. 7.11. Скорость прохождения раствора через патрон не должна превышать 2—3 кап./с. Элюат отбрасывают.

Промывают патрон 10 см^3 0,005 %-й уксусной кислоты (п. 7.7), затем 15 см^3 смеси ацетонитрил–0,005 М ортофосфорная кислота (15 : 85, по объему). Высушивают патрон пропусканием воздуха (с использованием вакуума) в течение 2 мин. Этамесульфурон-метил элюируют с патрона 5 или 10 см^3 (в соответствии с п. 7.12) ацетонитрила, собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 35 °С. Остаток растворяют в 2 см^3 подвижной фазы и анализируют содержание этаметсульфурон-метила по п. 9.3.

9.3. Условия хроматографирования

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны.

Рабочие длины волн: 230 и 245 нм*.

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

Температура колонки: 25 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–0,1 % ортофосфорная кислота (35 : 65, по объему).

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

Объем вводимой пробы: 20 мм^3.

Ориентировочное время выхода этаметсульфурон-метила: 12,66—12,86 мин.

Линейный диапазон детектирования 1—10 нг.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площади пиков вещества (в мЕА · с), находят среднее значение, с помощью градуировочной характеристики определяют концентрацию этаметсульфурон-метила в хроматографируемом растворе.

---

* Хроматографирование пробы при двух длинах волн повышает надежность идентификации.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,5 мкг/см^3, разбавляют подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2, не более чем в 50 раз.

10. Обработка результатов анализа

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

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

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

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

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

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:

($\bar{X} \pm \Delta$) мг/дм^3, мг/кг при вероятности $P = 0{,}95$, где

$\bar{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/дм^3, мг/кг;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/дм^3, мг/кг;

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

U – граница расширенной неопределенности (табл. 1), %.

Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

*«содержание этаметсульфурон-метила в пробе менее воды – 0,0005 мг/дм^3, почвы – 0,01 мг/кг»**

** – 0,0005 мг/дм^3, 0,01 мг/кг – предел обнаружения этаметсульфурон-метила в пробах воды и почвы, 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:

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

$\pm \Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm \Delta_{л,\bar{X}'}$) – 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/дм^3, мг/кг;

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

U – граница расширенной неопределенности (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 (2),

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

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

gost.e-ecolog.ru