

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств
диметахлора в воде, почве, семенах,
масле рапса и основных его метаболитов –
метансульфоната и оксаламовой кислоты
в воде и почве хроматографическими
методами**

**Методические указания
МУК 4.1.2371-08**

Издание официальное

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств диметаклора в воде, почве, семенах, масле рапса и основных его метаболитов – метансульфоната и оксаламовой кислоты в воде и почве хроматографическими методами

**Методические указания
МУК 4.1.2371-08**

ББК 51.21

О 60

О 60 Определение остаточных количеств диметаклора в воде, почве, семенах, масле рапса и основных его метаболитов – метансульфоната и оксаламовой кислоты в воде и почве хроматографическими методами. Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 30 с.

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Волкова В.Н., Горячева Л.В.).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 3 апреля 2008 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 16 июня 2008 г.

4. Введены в действие с 5 сентября 2008 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16

Печ. л. 2,0.

Тираж 200 экз.

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковсий пер., д. 18/20

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2009

© Федеральный центр гигиены и
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

УТВЕРЖДАЮ
 Руководитель Федеральной службы
 по надзору в сфере защиты прав
 потребителей и благополучия человека,
 Главный государственный санитарный
 врач Российской Федерации

Г.Г. Онищенко

«16» июня 2008 г.

Дата введения: 5 сентября 2008 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

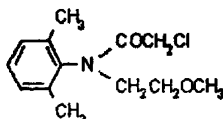
Определение остаточных количеств диметаклора в воде, почве, семенах, масле рапса и основных его метаболитов – метансульфоната и оксаламовой кислоты в воде и почве хроматографическими методами

Методические указания
 МУК 4.1.2371–08

Настоящие методические указания устанавливают метод газофазной жидкостной хроматографии для определения остаточных количеств диметаклора в воде, почве, семенах и масле рапса в диапазонах 0,005 – 0,05 мг/дм³; 0,025 – 0,25 мг/кг; 0,01 – 0,1 мг/кг и 0,01 – 0,1 мг/кг, соответственно, а также метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения его основных метаболитов - метансульфоната и оксаламовой кислоты в воде и почве в диапазонах 0,005 – 0,05 мг/дм³ и 0,025 – 0,25 мг/кг, соответственно.

Диметаклор (CGA 17020)

2-хлор-N-(2-метоксиэтил)ацет-2',6'-ксилидид (IUPAC)



$$C_{13}H_{18}ClNO_2$$

Мол. масса 255.8

Твердый (кристаллический) порошок без цвета и запаха. Давление паров - 1,5 мПа (при 25 °С). Плотность 1,23 (при 22°С). Температура

кипения ~ 320°C. Растворимость в воде – 2,3 г/дм³ (рН 4-10, при 25 °С). Растворимость в органических растворителях (г/дм³, при 25°C): октанол-440, ацетон>500, толуол>500, гексан-42, этилацетат>500, метанол>500, дихлорметан>500. Гидролитически стабилен при рН 5, 7 и 9 (DT50 > 200 дней).

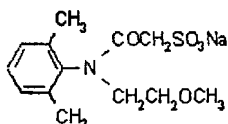
Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD₅₀) для крыс - > 2000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD₅₀) для крыс - > 2000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LC₅₀) для крыс - > 4,45 мг/дм³ (4 ч).

Основными продуктами метаболизма диметахлора в воде и почве являются метансульфонат и оксаламовая кислота.

Метансульфонат диметахлора (CGA 354742)

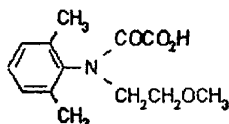
[N-(2,6-диметилфенил)-N-(2-метоксиэтил)карбамоил]метансульфонат натрия (IUPAC)



$C_{11}H_{18}NO_5SNa$
Мол. масса 323.4

Оксаламовая кислота диметахлора (CGA 50266)

N-(2,6-диметилфенил)-N-(2-метоксиэтил)оксаминовая кислота (IUPAC)



$C_{13}H_{17}NO_4$
Мол. масса 251.3

Область применения:

Диметахлор - высокоэффективный почвенный гербицид, применяемый для подавления широкого спектра однолетних злаковых и двудольных сорняков на масличном рапсе.

Рекомендуемые гигиенические нормативы:

ПДК в воде водоемов - 0,01 мг/дм³ (органолепт.)

ОДК в почве – 0,07 мг/кг

МДУ в семенах и масле рапса - 0,01 мг/кг

1. Погрешность измерений

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

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм ³ , мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), $\pm\delta$, % $P=0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ , %	Предел повторяемости, r , %	Предел воспроизводимости, R , %
диметаклор					
Вода	от 0,005 до 0,01 вкл.	100	5,3	15	18
	более 0,01 до 0,05 вкл.	50	10,3	29	34
Почва	от 0,025 до 0,1 вкл.	50	9,6	27	32
	более 0,1 до 0,25 вкл.	25	10,2	29	34
Семена рапса	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	5,0	14	17
Масло рапса	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	4,6	13	16
метансульфонат					
Вода	от 0,005 до 0,01 вкл.	100	3,3	9	11
	более 0,01 до 0,05 вкл.	50	4,2	12	14
Почва	от 0,025 до 0,1 вкл.	50	6,9	19	23

	более 0,1 до 0,25 вкл.	25	8,6	24	28
оксаламовая кислота					
Вода	от 0,005 до 0,01 вкл.	100	4,2	12	14
	более 0,01 до 0,05 вкл.	50	4,4	12	15
Почва	от 0,025 до 0,1 вкл.	50	7,5	21	25
	более 0,1 до 0,25 вкл.	25	7,5	21	25

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для полного диапазона концентраций ($n=20$) приведены в таблице 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	Среднее значение определения %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
диметахлор					
Вода	0,005	0,005 – 0,05	87,86	7,0	3,7
Почва	0,025	0,025-0,25	89,41	8,6	4,6
Семена рапса	0,01	0,01 – 0,1	91,65	3,7	2,0
Масло рапса	0,01	0,01 – 0,1	84,36	3,6	1,9
метансульфонат					
Вода	0,005	0,005 – 0,05	95,75	3,3	1,8
Почва	0,025	0,025-0,25	85,38	6,3	3,4

оксаламовая кислота					
Вода	0,005	0,005 – 0,05	90,49	3,4	1,8
Почва	0,025	0,025-0,25	76,96	5,2	2,8

2. Метод измерений

Методика основана на определении диметаклора с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным или масс-селективным детектором (ЭЗД/МСД) после экстракции из анализируемых проб семян и масла рапса ацетонитрилом, почвы – смесью метанол-вода при кипячении, очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с флорисилом. Остаточные количества метансульфоната и оксаламовой кислоты определяют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором после экстракции метансульфоната из образцов почвы - смесью метанол-вода при кипячении, оксаламовой кислоты - последовательно водой, затем разбавленной серной кислотой, очистки экстрактов на концентрирующих патронах Sep Pak Plus C18.

Для концентрирования и очистки проб воды использованы патроны Sep Pak Plus C18.

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 5×10^{-14} г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой

Номер в Государственном реестре средств измерений 14516-95

Газовый хроматограф «Agilent Technologies 6890N», снабженный масс-селективным детектором 5975 С, предназначенный для работы с капиллярной колонкой

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Waters, США)

Номер в Государственном реестре средств измерений 15311-02

МУК 4.1.2371- 08

Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц типа МШ-1М, вместимостью 1 мм ³	ТУ 2 833 105
Колбы мерные 2-100-2 вместимостью 100 см ³	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 см ³	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные с шлифованной пробкой вместимостью 5 см ³	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 250 и 1000 см ³	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Диметаклор, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,4% (фирма «Сингента»)

Метансульфонат, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 93% (фирма «Сингента»)

Оксаламовая кислота, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 90% (фирма «Сингента»)

Азот особой чистоты, из баллона

ГОСТ 9293

Гелий высокой чистоты, из баллона

ТУ 0271-001-45905715-02

Аммоний уксуснокислый (ацетат), хч

ГОСТ 3117

Ацетонитрил, осч «УФ-210 нм»

ТУ 6-09-14-2167-84

Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над КМпО₄

ГОСТ 6790

Калий гидроксид, осч 18-3

ОСТ 6-01301

Калий марганцовокислый (перманганат калия)

ГОСТ 20490

Кислота орто-фосфорная, хч, 85%

ГОСТ 6552

Кислота серная, хч

ГОСТ 4204

Кислота соляная, хч

ГОСТ 3118

Метилен хлористый (дихлорметан), хч

ГОСТ 12794

Метиловый спирт (метанол), хч

ГОСТ 6995

Натрий сернокислый безводный, хч

ГОСТ 4166-78

Натрий хлористый, хч

ГОСТ 4233

n-Гексан, хч

ТУ 6-09-4521-77

Флорисил для колоночной хроматографии, 60-100 меш («Sequa»)

Уксусная кислота ледяная, хч

ГОСТ 61-75

Этиловый эфир уксусной кислоты, ректификованный

ГОСТ 22300

Эфир диэтиловый (для наркоза)

Фармакопея СССР

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аллонж прямой с отводом для вакуума (для работы с концентрирующими патронами)	
Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851-78
Баня водяная	
Баня ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	
Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные или фильтры из хроматографической бумаги Ватман 3ММ	ТУ 6-09-2678-77
Воронка Бюхнера	ГОСТ 0147
Воронки делительные вместимостью 100, 250 и 500 см ³	ГОСТ 9737
Воронки конусные диаметром 40–45 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колба Бунзена	ГОСТ 56145
Колбы плоскодонные вместимостью 100, 250, 400–500 см ³	ГОСТ 9737
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 50, 100 и 500 см ³	ГОСТ 9737
Колонка стеклянная для препаративной хроматографии длиной 25 см, внутренним диаметром 10–12 мм	
Мельница лабораторная электрическая	ТУ 46-22-236-79
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 10696
Патроны для твердофазной экстракции Ser-Pak Plus C 18 (Waters, США), объем сорбента 0,8 см ³	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Стаканы химические с носиком, вместимостью 100 и 150 см ³	ГОСТ 25336
Сито с диаметром отверстий 1мм	
Стекловата	
Стекланные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	
Хроматографическая колонка капиллярная DB-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	
Хроматографическая колонка капиллярная ZB-50, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм	
Хроматографическая колонка капиллярная HP-5MS, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм	

Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа
емкостью 50 – 100 мм³

Шприцы медицинские с разъемом Льюера емкостью 5, 10 и 20 см³ ГОСТ 22090

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, требования по 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 допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией “лаборант”, имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности не более 80%.

- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, градуировочных растворов и растворов внесения, установление градуировочных характеристик, подготовка колонки с флорисилом и концентрирующих патронов для очистки экстрактов, проверка хроматографического поведения диметаклора на колонке.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Очистка гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.1.2. Очистка этилацетата

Этилацетат промывают последовательно 5%-ным водным раствором карбоната натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

7.1.3. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.2. Приготовление 2 N раствора гидроксида калия

В мерную колбу вместимостью 250 см³ помещают 28 г гидроксида калия, растворяют в 100 – 150 см³ деионизованной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление 0,1% раствора марганцовокислого калия

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,1 г марганцовокислого калия, растворяют в 50-70 см³ деионизованной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.4. Приготовление 0,1 М раствора серной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают 400 - 500 см³ деионизованной воды, вносят 5,6 см³ концентрированной серной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.5. Приготовление 1,5 М раствора хлорида натрия

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают 87,75 г хлорида натрия, растворяют в 500-700 см³ деионизованной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.6. Приготовление 0,05 М раствора ацетата аммония

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают 3,85 г ацетата аммония, растворяют в 500-700 см³ деионизованной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.7. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают 820 см³ 0,05 М раствора ацетата аммония, добавляют 1 см³ орто-фосфорной кислоты и 180 см³ ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.8. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.7) в течение 30 минут при скорости подачи растворителя 1 см³/мин до установления стабильной базовой линии.

7.9. Подготовка смеси растворителей для приготовления градуировочных растворов и растворения образцов

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают 1000 см³ 0,05 М раствора ацетата аммония, добавляют 6,5 см³ орто-фосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.10. Подготовка градуировочных растворов и растворов внесения

7.10.1. Исходный раствор диметаклора для градуировки (концентрация 250 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,025 г диметаклора, растворяют в 50 - 60 см³ этилацетата, доводят этилацетатом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6 °С в течение месяца.

7.10.2. Раствор № 1 диметаклора для градуировки (концентрация 25 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ исходного раствора диметаклора с концентрацией 250 мкг/см³ (п. 7.10.1.), разбавляют гексаном до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4-6 °С в течение месяца.

7.10.3. Рабочие растворы № 2 - 5 диметаклора для градуировки (концентрация 0.25 - 2.5 мкг/см³). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 1.0; 2.0; 4.0 и 10.0 см³ градуировочного раствора № 1 с концентрацией 25 мкг/см³ (п. 7.10.2.), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией диметаклора 0.25, 0.5, 1.0 и 2.5 мкг/см³, соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4-6 °С в течение 14-ти дней.

7.10.4. Исходный раствор диметаклора для внесения (концентрация 100 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,01 г диметаклора, растворяют в 50 - 60 см³ метанола, доводят метанолом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6 °С в течение месяца.

7.10.5. Раствор № 1 диметаклора для внесения (концентрация 10 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10,0 см³ исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.10.4.), доводят до метки метанолом, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике при температуре 4-6°С не более месяца.

Исходный раствор и раствор № 1 используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения диметаклора методом «внесено-найдено», а также контроле качества результатов измерений методом добавок.

7.10.6. Исходный раствор метансульфоната для градуировки и внесения (концентрация 100 мкг/см³) В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 0,0100 г метансульфоната, добавляют 50-70 см³ метанола, помещают на ультразвуковую баню на 1 мин для растворения, доводят метанолом до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранят в морозильной камере при температуре ниже -18⁰С в течение 3-х месяцев.

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

7.10.7. Раствор № 1 метансульфоната для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см³) В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ исходного градуировочного раствора метансульфоната с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.10.6.), разбавляют метанолом до метки, перемешивают. Раствор хранится в холодильнике при температуре 4-6 °С в течение месяца.

Исходный раствор и раствор № 1 используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения метансульфоната методом «внесено-найдено», а также контроле качества результатов измерений методом добавок.

7.10.8. Рабочие растворы № 2 – 5 метансульфоната для градуировки (концентрация 0.1 – 1.0 мкг/см³) В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 1.0, 2.0, 5.0 и 10.0 см³ градуировочного раствора №1 с концентрацией 10 мкг/см³ (п. 7.10.7.), доводят до метки смесью растворителей для приготовления градуировочных растворов и растворения образцов (подготовленной по п. 7.9.), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией метансульфоната 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 мкг/см³, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике при температуре 4-6⁰С в течение 2-х недель.

7.10.9. Исходный раствор оксаламовой кислоты для градуировки и внесения (концентрация 100 мкг/см³) В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 0,0100 г оксаламовой кислоты, добавляют

50-70 см³ метанола, помещают на ультразвуковую баню на 1 мин для растворения, доводят метанолом до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранят в морозильной камере при температуре ниже -18⁰С в течение 3-х месяцев.

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

7.10.10. Раствор № 1 оксаламовой кислоты для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см³) В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ исходного градуировочного раствора оксаламовой кислоты с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.10.9.), разбавляют метанолом до метки, перемешивают. Раствор хранят в морозильной камере при температуре ниже -18⁰С в течение 3-х месяцев.

Исходный раствор и раствор № 1 используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения оксаламовой кислоты методом «внесено-найдено», а также контроле качества результатов измерений методом добавок.

7.10.11. Рабочие растворы № 2 – 5 оксаламовой кислоты для градуировки (концентрация 0.1 –1.0 мкг/см³) В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 1.0, 2.0, 5.0 и 10.0 см³ градуировочного раствора №1 с концентрацией 10 мкг/см³ (п. 7.10.10.), доводят до метки смесью растворителей для приготовления градуировочных растворов и растворения образцов (подготовленной по п. 7.9.), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией оксаламовой кислоты 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 мкг/см³, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике при температуре 4-6⁰С не более 3-х дней.

7.11. Установление градуировочных характеристик

7.11.1. Определение диметаклора

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площади пика (мВ·сек) от концентрации диметаклора в растворе (мкг/см³), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм³ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п.

9.5.1.1, 9.5.1.2. или 9.5.1.3. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика диметаклора.

Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 18 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.11.2. Определение метансульфоната и оксаламовой кислоты

Градуировочные характеристики, выражающие линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площадей пиков (мкВ·сек) от концентрации метансульфоната (или оксаламовой кислоты) в растворе (мкг/см³), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм³ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5.2. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площади пиков метансульфоната и оксаламовой кислоты.

Градуировочные графики проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 10 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.12. Подготовка колонки с флорисилом для очистки экстрактов

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 12 мм уплотняют тампоном из стекловаты, выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 4 г флорисила в 20 см³ гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия массой 1 г. Колонка готова к работе.

7.13. Проверка хроматографического поведения диметаклора на колонке с флорисилом

В круглодонную колбу вместимостью 10 см³ помещают 0,5 см³ раствора № 1 диметаклора для внесения с концентрацией 10 мкг/см³ (п. 7.10.5.), упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 4 см³ гексана, помещают на ультразвуковую баню на 1 мин и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.12. Колбу обмывают дважды гексаном по 2,5 см³, которые также наносят на колонку. Промывают колонку последовательно 50 см³ гексана, 20 см³ смеси гексан - этилацетат (9:1, по объему), элюаты отбрасывают.

Затем колонку промывают 50 см³ смеси гексан-этилацетат (8:2, по объему) со скоростью 1-2 капли в сек. Фракционно (по 10 см³) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 1 см³ этилацетата, анализируют содержание диметаклора по п. 9.5.1.1 или 9.5.1.2.

Фракции, содержащие диметаклор, объединяют и вновь анализируют.

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

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

7.14. Подготовка концентрирующего патрона Sep Pak Plus C18 для очистки экстрактов

Патрон Sep Pak Plus C18 устанавливают на аллонж с прямым отводом для вакуума*, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом Льюера объемом не менее 10 см³, используемый в качестве емкости для элюента.

Концентрирующий патрон промывают последовательно 10 см³ метанола, затем 10 см³ деионизованной воды. Процедуру проводят с использованием вакуума, скорость потока растворителей через патрон не должна превышать 5 см³/мин, при этом нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

*** Примечание:** В отсутствие специального аллонжа, жидкость продавливают через патрон с помощью медицинского шприца, скорость продавливания раствора не должна превышать 1-2 капли в сек.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями: вода - ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», почва ГОСТ 1743.01-83 «Почва, общие требования к отбору проб», ГОСТ 26950-89 «Почвы. Отбор проб», рапс - ГОСТ 10583-76 «Рапс. Требования при заготовках и поставках», ГОСТ 10852-86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 8988-2002 «Масло рапсовое. Технические условия» и Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (№ 2051 - 79 от 21.08.79 г).

Отобранные пробы воды, почвы, семян рапса хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более недели. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре -18°C .

Пробы масла хранят в закрытой стеклянной при температуре $4-6^{\circ}\text{C}$ в темноте.

Перед анализом образцы воды фильтруют через неплотный бумажный фильтр, почвы - просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм, семян рапса измельчают на лабораторной мельнице.

9. Выполнение определения

9.1. Вода

9.1.1. Определение диметахлора

Образец отфильтрованной воды объемом 100 см^3 помещают в химический стакан вместимостью $200-300\text{ см}^3$, вносят $0,2\text{ см}^3$ метанола и $0,5\text{ см}^3$ ортофосфорной кислоты (85%), перемешивают. Затем с помощью медицинского шприца (или разряжения, создаваемого водоструйным насосом) пробу наносят на концентрирующий патрон Ser Pak Plus C18, подготовленный по п. 7.14. со скоростью пропускания раствора 1-2 капли в сек. После завершения концентрирования пробы па-

трон промывают 5 см³ деионизованной воды, элюат отбрасывают. Патрон освобождают от следов влаги (осушают) с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом. Действующее вещество элюируют с патрона 30 см³ смеси метанол-хлористый метилен (1:9, по объему), собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 100-150 см³, упаривают досуха, остаток растворяют в 2 см³ этилацетата и анализируют содержание диметаклора по п. 9.5.1.2.

9.1.2. Определение метансульфоната и оксаламовой кислоты

Образец отфильтрованной воды объемом 100 см³, помещают в химический стакан вместимостью 200-300 см³, вносят 0,2 см³ метанола и 0,5 см³ ортофосфорной кислоты (85%), перемешивают. Затем с помощью медицинского шприца (или разряжения, создаваемого водоструйным насосом) пробу наносят на концентрирующий патрон Ser Pak Plus C18, подготовленный по п. 7.14. со скоростью пропускания раствора 1-2 капли в сек. После завершения концентрирования пробы патрон промывают последовательно 5 см³ воды, 4 см³ смеси вода-метанол в объемном соотношении 9:1, элюаты отбрасывают. Патрон освобождают от следов влаги (осушают) с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем промывают 5 см³ хлористого метилена, элюат отбрасывают. Метаболиты диметаклора (метансульфонат и оксаламовую кислоту) элюируют с патрона 30 см³ смеси метанол-хлористый метилен (1:9, по объему), собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 100-150 см³, упаривают досуха, остаток растворяют в 5 см³ смеси растворителей для растворения образцов (подготовленной по п. 7.9), помещая колбу на 2-3 мин в ультразвуковую ванну, и анализируют содержание метансульфоната и оксаламовой кислоты по п. 9.5.2.

9.2. Почва

9.2.1. Определение диметаклора

9.2.1.1. Экстракция

Образец почвы массой 20 г помещают в круглодонную колбу вместимостью 500 см³, вносят 150 см³ смеси метанол-вода (8:2, по объему), колбу подсоединяют к обратному холодильнику и помещают на кипящую водяную баню на 1 час, по окончании процесса охлаждают.

Раствор (с осадком почвы) фильтруют на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр «красная лента» под вакуумом. Осадок на фильтре не промывают. Экстракт переносят в круглодонную колбу вместимостью 250-300 см³. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.1.2.

9.2.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Экстракт, полученный по п. 9.2.1.1. и помещенный в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка (~30 см³) при температуре не выше 40⁰С, внимательно следя за процессом и не допуская переброса жидкости при вспенивании. Водный остаток переносят в делительную воронку вместимостью 250 см³, добавляют 30 см³ насыщенного раствора хлорида натрия, 20 см³ хлористого метилена, интенсивно встряхивают в течение 2-х мин. После полного разделения фаз нижний органический слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 250 см³. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя по 20 см³ хлористого метилена. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, переносят в круглодонную колбу вместимостью 150 см³, упаривают досуха и подвергают дополнительной очистке по п. 9.2.1.3.

9.2.1.3. Очистка экстракта на колонке с флорисилом и переэкстракцией

Остаток, полученный по п. 9.2.1.2 или 9.3.2., находящийся в круглодонной колбе, растворяют в 4 см³ гексана, помещая на ультразвуковую баню на 1 мин. Затем раствор наносят на колонку, подготовленную по п.7.12. Колбу обмывают дважды гексаном порциями по 2,5 см³, которые также наносят на колонку. Промывают колонку последовательно 50 см³ гексана, 20 см³ смеси гексан-этилацетат (9:1 по объему), элюаты отбрасывают.

Диметаклор элюируют с колонки 50 см³ смеси гексан-этилацетат (8:2, по объему) со скоростью 1-2 капли в сек, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 100-150 см³, раствор упаривают досуха при температуре не выше 35⁰С.

Остаток, находящийся в круглодонной колбе, растворяют в 20 см³ гексана, переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³, колбу ополаскивают еще 10 см³ гексана, растворы объединяют в воронке. Добавляют 10 см³ 2 N водного раствора КОН и 5 см³ 0,1% водного раствора КМпО₄, интенсивно встряхивают делительную воронку в течение 3-х мин, нижний водный слой отбрасывают, верхний гексановый слой собирают, фильтруя через безводный сульфат натрия, помещенный на бумажном фильтре «красная лента» в конусной воронке, и переносят в делительную воронку вместимостью 250 см³.

К гексановому раствору в воронке добавляют 30 см³ ацетонитрила, интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз нижний ацетонитрильный слой отделяют, собирая в круглодонную колбу вместимостью 100 см³. Экстракцию повторяют дважды порциями ацетонитрила по 25 и 20 см³.

Объединенный ацетонитрильный экстракт упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре бани не выше 40°C. Сухой остаток растворяют в 2 см³ этилацетата (исследование почвы), 1 см³ этилацетата (исследование семян и масла рапса) и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5.1.2.

9.2.2. Определение метансульфоната

9.2.2.1. Экстракция

Образец почвы массой 20 г помещают в круглодонную колбу вместимостью 500 см³, вносят 150 см³ смеси метанол-вода (8:2, по объему), колбу подсоединяют к обратному холодильнику и помещают на кипящую водяную баню на 1 час, по окончании процесса охлаждают.

Раствор (с осадком почвы) фильтруют на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр «красная лента» под вакуумом. Осадок на фильтре не промывают. Экстракт переносят в круглодонную колбу вместимостью 250-300 см³. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.2.2.

9.2.2.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Экстракт, полученный по п. 9.2.2.1. и помещенный в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе до вод-

ного остатка (~30 см³) при температуре не выше 40⁰С, внимательно следя за процессом и не допуская переброса жидкости при вспенивании. Водный остаток переносят в делительную воронку вместимостью 250 см³, добавляют 50 см³ воды, 15 см³ гексана, интенсивно встряхивают в течение 2-х мин. После полного разделения фаз верхний гексановый слой отделяют и отбрасывают. Водную фазу возвращают в делительную воронку и операцию промывки повторяют еще дважды порциями гексана по 15 см³. Затем водный раствор переносят в колбу вместимостью 150-200 см³, освобождаются от следов гексана в растворе (до полного отсутствия его запаха) на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40⁰С. Водный раствор переносят в химический стакан вместимостью 100-150 см³, вносят 0,5 см³ ортофосфорной кислоты (85%), перемешивают и очищают на концентрирующем патроне Sep Pak Plus C18 по п. 9.2.2.3.

*9.2.2.3. Очистка экстракта на концентрирующем патроне
Sep Pak Plus C18*

Раствор, полученный по п. 9.2.2.2. или 9.2.3.2., с помощью медицинского шприца (или разряжения, создаваемого водоструйным насосом) наносят на концентрирующий патрон Sep Pak Plus C18, подготовленный по п. 7.14. со скоростью пропускания раствора 1-2 капли в сек. После завершения концентрирования пробы патрон промывают последовательно 5 см³ воды, 4 см³ смеси вода-метанол в объемном соотношении 9:1, элюаты отбрасывают. Патрон освобождают от следов влаги (осушают) с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем промывают 5 см³ хлористого метилена, элюат отбрасывают. Метаболиты диметаклора (метансульфонат или оксаламовую кислоту) элюируют с патрона 30 см³ смеси метанол-хлористый метилен (1:9, по объему), собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 100-150 см³, упаривают досуха, остаток растворяют в 5 см³ смеси растворителей для растворения образцов (подготовленной по п. 7.9), помещая колбу на 2-3 мин в ультразвуковую ванну, и анализируют содержание метансульфоната или оксаламовой кислоты по п. 9.5.2.

9.2.3. Определение оксаламовой кислоты

9.2.3.1 Экстракция

Образец почвы массой 20 г помещают в коническую колбу вместимостью 250-300 см³, вносят 100 см³ деионизованной воды и помещают на механический встряхиватель на 1 час.

Раствор осторожно декантируют с осадка, фильтруя на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр «красная лента» под вакуумом.

В колбу с осадком вносят 100 см³ 0,1 М раствора серной кислоты, вновь помещают на механический встряхиватель на 1 час.

Раствор фильтруют на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр «красная лента» под вакуумом, объединяя с первым экстрактом. Осадок на фильтре не промывают. Экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 500 см³, и очищают перераспределением в системе несмешивающихся растворителей по п. 9.2.3.2.

9.2.3.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

В делительную воронку с экстрактом, полученным по п. 9.2.3.1, вносят 100 см³ 1,5 М раствора хлорида натрия, 2 см³ концентрированной серной кислоты, добавляют 100 см³ диэтилового эфира, интенсивно встряхивают в течение 2-х мин. После полного разделения фаз верхний органический слой отделяют, фильтруют через бумажный фильтр, помещенный в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 500 см³. Водную фазу вновь переносят в делительную воронку. Операцию экстракции повторяют, используя 100 см³ диэтилового эфира. Объединенную органическую фазу, помещенную в круглодонную колбу вместимостью 500 см³, упаривают досуха. Остаток растворяют в 50 см³ деионизованной воды, помещая в ультразвуковую ванну на 5 мин, вносят 0,1 см³ метанола и 0,25 см³ орто-фосфорной кислоты (85%), перемешивают, переносят в химический стакан вместимостью 100-150 см³ и подвергают дополнительной очистке по п. 9.2.2.3.

9.3. Семана рапса

9.3.1. Экстракция

Образец измельченных семян массой 25 помещают в коническую колбу вместимостью 200 – 250 см³, вносят 75 см³ ацетонитрила и помещают на встряхиватель на 40 мин. Полученный экстракт (надосадочная жидкость) фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через бумажный фильтр «красная лента». Осадок возвращают в коническую колбу и повторяют экстракцию дополнительной порцией ацетонитрила объемом 50 см³, выдерживая на встряхивателе 10 мин. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через бумажный фильтр «красная лента», осадок на фильтре промывают 5 см³ ацетонитрила. Объединенный отфильтрованный экстракт подвергают очистке по п. 9.3.2.

9.3.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Объединенный отфильтрованный экстракт, полученный по п. 9.3.1. или 9.4.1., переносят в делительную воронку вместимостью 500 см³, добавляют 30 см³ гексана (насыщенного ацетонитрилом), интенсивно встряхивают делительную воронку в течение 2-х мин. После полного разделения фаз нижний ацетонитрильный слой отделяют, перенося в коническую колбу. Верхний гексановый слой отбрасывают. Ацетонитрильную фазу вновь переносят в делительную воронку и повторяют операцию промывки, используя 25 см³ гексана (насыщенного ацетонитрилом). Ацетонитрильный раствор переносят в круглодонную колбу вместимостью 150 см³, упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35°C и подвергают очистке на колонке с флорисилом и переэкстракцией по п. 9.2.1.3. Очищенную пробу перед хроматографированием растворяют в 1 см³ этилацетата и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5.1.1 или 9.5.1.3.

9.4. Масло рапса

9.4.1. Экстракция

Образец масла массой 25 г помещают в коническую колбу вместимостью 200 – 250 см³, вносят 75 см³ ацетонитрила и интенсивно встряхивают в течение 5 мин. После полного разделения фаз верхний ацетонитрильный слой осторожно декантируют через бумажный фильтр, помещенный в конусную воронку, в коническую колбу вместимостью 150-200 см³. Экстракцию повторяют дополнительной порцией ацетонитрила объемом 50 см³. Объединенный отфильтрованный экстракт подвергают очистке по п. 9.3.2. и 9.2.1.3. Очищенную пробу перед хроматографированием растворяют в 1 см³ этилацетата и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5.1.1. или 9.5.1.3.

9.5 Условия хроматографирования

9.5.1. Определение диметаклора (метод ГЖХ)

9.5.1.1. Хроматограф газовый «Кристалл-2000М» с электрозахватным детектором.

Колонка капиллярная DB-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм

Температура детектора: 310°C
испарителя: 280°C

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура - 90°C, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 20 град./мин до температуры 290°C, выдержка 3 мин.

Скорость газа 1 (азот): 27,785 см³/сек, давление 91 кПа, поток 1,005 см³/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 5; сброс 5 см³/мин

Ориентировочное время удерживания диметаклора - 10 мин 6 сек

9.5.1.2. Хроматограф газовый «Кристалл-2000М» с электрозахватным детектором.

Колонка капиллярная ZB-50, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм

Температура детектора: 310°C
испарителя: 280°C

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура - 90°C, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 град./мин до температуры 290°C, выдержка 2 мин.

Скорость газа 1 (азот): 25,020 см/сек, давление 69.3 кПа, поток 1,902 см³/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 5; сброс 9.5 см³/мин

Ориентировочное время удерживания диметаклора - 17 мин 48 сек

9.5.1.3. Хроматограф газовый «Agilent Technologies 6890N» с масс-селективным детектором 5975С.

Колонка капиллярная HP-5MS, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм

Температура детектора:

квадруполя - 150°C, источника - 230°C,

переходной камеры - 300°C

Температура испарителя: 280°C, режим Splitless: 60 см³/мин – 1 мин, 15 см³/мин – 3 мин.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура - 90°C, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 20 град./мин до температуры 300°C, выдержка 2 мин.

Скорость газа 1 (гелий): поток в колонке 1 см³/мин.

Ориентировочное время удерживания диметаклора - 10 мин 6 сек

Хроматографируемый объем: 1 мм³

Линейный диапазон детектирования: 0,25 – 2,5 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 2,5 мкг/см³, разбавляют этилацетатом.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию диметаклора в хроматографируемом растворе.

9.5.2. Определение метансульфоната и оксаламовой кислоты (метод ВЭЖХ)

Жидкостной хроматограф «Breeze» с ультрафиолетовым детектором (фирма Waters, США)

Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил – 0,05 М раствор ацетата аммония
-орто-фосфорная кислота (18:82:0.1, по объему)

Скорость потока элюента: 1,0 см³/мин

Рабочая длина волны: 220 нм

Объем вводимой пробы: 20 мм³

Ориентировочное время выхода:

оксаламовая кислота – 8,77 – 8,95 мин

метансульфонат – 13,77 – 14,08 мин

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочных графиков определяют концентрацию оксаламовой кислоты и метансульфоната в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочные растворы оксаламовой кислоты и метансульфоната с концентрацией 1,0 мкг/см³, разбавляют смесью растворителей (подготовленной по п. 7.9.).

10. Обработка результатов анализа

10.1. Вода, почва

Содержание диметаклора в пробе воды и почвы (X , мг/дм³, мг/кг) с учетом основных метаболитов – метансульфоната и оксаламовой кислоты в эквиваленте действующего вещества рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(A + K1 * B + K2 * C) * V}{m}, \text{ где}$$

X - содержание диметаклора в пробе воды и почвы с учетом основных метаболитов – метансульфоната и оксаламовой кислоты, мг/дм³ и мг/кг;

A , B и C – концентрации диметаклора, метансульфоната и оксаламовой кислоты, найденные по градуировочным графикам в соответствии с величинами площадей хроматографических пиков, мкг/см³;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

m – объем (масса) анализируемого образца, см³ (г).

$K1$ и $K2$ – коэффициенты пересчета содержания метаболитов метансульфоната и оксаламовой кислоты на содержание диметаклора, по соотношению молекулярных масс соответственно равны 0,79 и 1,02.

10.1. Семена и масло рапса

Содержание диметаклора в пробе семян и масла (X , мг/кг) рассчитывают по формуле:

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

X - содержание диметаклора в пробе, мг/кг;

A - концентрации диметаклора, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см³;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

m - масса анализируемого образца, г.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости:

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

X_1, X_2 - результаты параллельных определений, мг/дм³, мг/кг;

r - значение предела повторяемости (таблица 1), при этом $r = 2.8\sigma_r$.

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

$$(\bar{X} \pm \Delta) \text{ мг/дм}^3 \text{ или мг/кг при вероятности } P = 0.95,$$

где \bar{X} - среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/дм³ или мг/кг;

Δ - граница абсолютной погрешности, мг/дм³ или мг/кг;

$$\Delta = \delta \cdot X / 100,$$

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

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

*«содержание диметаклора в пробе воды менее 0,005 мг/дм³, почвы – менее 0,025 мг/кг, семян и масла рапса – менее 0,01 мг/кг»**

** - 0,005 мг/дм³, 0,025 мг/кг и 0,01 мг/кг - пределы обнаружения в воде, почве, семенах и масле 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_0 должна удовлетворять условию:

$$C_0 \geq \Delta_{\bar{x}} + \Delta_{\bar{x}'}$$

где $\pm \Delta_{\bar{x}} (\pm \Delta_{\bar{x}'})$ – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/дм³ или мг/кг, при этом:

$$\Delta_{\bar{x}} = \pm 0,84 \Delta, \text{ где}$$

Δ - граница абсолютной погрешности, мг/дм³ или мг/кг;

$$\Delta = \delta * X / 100,$$

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

Результат контроля процедуры K_x рассчитывают по формуле:

$$K_x = \bar{X}' - \bar{X} - C_0,$$

где \bar{X}' , \bar{X} , C_0 среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п.11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/дм³ или мг/кг;

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{s, \bar{X}'}^2 + \Delta_{s, \bar{X}}^2}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры (K_k) с нормативом контроля (K).

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (1)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (1) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (1) 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 двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R)

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

X_1 , X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/дм³ или мг/кг;

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