Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств флуртамона в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3098—13

Издание официальное

Москва • 2013

эрроннай.кзр

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств флуртамона в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3098—13

ББК 51.21+51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств флуртамона в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—22 с.

ISBN 978—5—7508—1242—4

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России (В. А. Калинин, Т. С. Калинина, А. В. Довгилевич, О. И. Рыбакова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 30 мая 2013 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 31 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21+51.23

ISBN 978—5—7508—1242—4

© Роспотребнадзор, 2013
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

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

31 июля 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств флуртамона в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3098—13

Свидетельство о метрологической аттестации от 4.10.2012 № 01.00282-2008/0136.04.10.12.

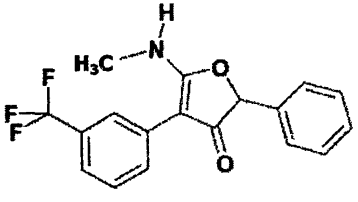
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения уровня массовой концентрации флуртамона в воде в диапазоне 0,005—0,05 мг/дм^3 и в почве в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг, а также уровня его остаточных количеств в зерне и соломе зерновых культур в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: флуртамон.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 5-(метиламин)-2-фенил-4-[3-(трифторметил)фенил]фуран-3(2Н)-он.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{18}H_{14}F_3NO_2$.

Молекулярная масса: 333,3.

Агрегатное состояние: порошкообразное твёрдое вещество.

Цвет, запах: светло-жёлтого цвета со слабым запахом плесени.

Давление насыщенного пара: $7{,}0 \times 10^{-10}$ Па (при 20 °С); $2{,}0 \times 10^{-9}$ Па (при 25 °С).

Коэффициент распределения в системе октанол/вода: $K_{ow}\log P = 2{,}8$ (при 40 °С).

Растворимость в воде (мг/дм^3, при 20 °С): 10,7 (буфер pH 5); 10,5 (буфер pH 9); дистиллированная вода – 11,5.

Флуртамон не подвергается гидролизу в водных растворах при pH 5, 7 и 9.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 20 °С): гексан – 0,018, этилацетат – 133, ацетонитрил – 144, метанол – 199, ацетон – 350, дихлорометан – 358.

Краткая токсикологическая характеристика

Флуртамон относится к веществам умеренно опасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс более 5 000 мг/кг) и ингаляционной токсичности ($СК_{50}$ для крыс (4 ч) 2 200 мг/м^3), и к малоопасным по дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг).

Область применения

Флуртамон – селективный гербицид широкого спектра действия из класса пиридазинонов. Ингибитор биосинтеза каротиноидов. Применяется для борьбы с широколиственными и некоторыми травянистыми сорными растениями на хлопчатнике, сорго, подсолнечнике и других культурах до или после появления всходов с нормой расхода 0,28—2,24 кг/га.

Проходит регистрационные испытания в России в качестве гербицида в составе смесевых препаратов в посевах зерновых культур с нормой расхода 120 г/га по д.в.

В России гигиенические нормативы для флуртамона не установлены.

1. Погрешность измерений

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 флуртамона

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, %	Норматив оперативного контроля точности, K_3, мг/кг (мг/дм^3) ($P = 0,95$, $m = 2$)
Вода	0,005—0,01 вкл.	40	0,75	2,09	2,93	0,47* X*
	0,01—0,05 вкл.	30	0,42	1,17	1,64	0,36* X*
Почва	0,02—0,1 вкл.	50	2,38	6,62	9,26	0,59* X*
	0,1—0,2 вкл.	25	2,19	6,09	8,52	0,30* X*
Зерно пшеницы	0,02—0,1 вкл.	50	2,07	5,76	8,06	0,59* X*
	0,1—0,2 вкл.	25	1,99	5,53	7,75	0,30* X*
Солома пшеницы	0,02—0,1 вкл.	50	2,49	6,92	9,69	0,59* X*
	0,1—0,2 вкл.	25	2,17	6,03	8,45	0,30* X*

* – X – среднее значение массовой концентрации флуртамона в пробе (мг/дм^3, мг/кг).

Таблица 2

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

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	Предел обнаружения, мг/кг (мг/дм^3)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Полнота извлечения вещества, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Вода	0,005	0,005—0,05	95,65	0,58	± 0,27
Почва	0,02	0,02—0,2	83,27	1,47	± 0,69
Зерно пшеницы	0,02	0,02—0,2	86,80	1,47	± 0,69
Солома пшеницы	0,02	0,02—0,2	80,28	1,68	± 0,79

2. Метод измерения

Метод основан на определении флуртамона методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием детектора по захвату электронов после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением между двумя не-

смешивающимися фазами, на колонках с окисью алюминия и на колонках с флоризилом.

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

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность метода достигается за счет подбора колонки и условий программирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические класса точности по ГОСТ Р 53228—2008 – специальный (I), с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г	
Весы лабораторные общего назначения класса точности по ГОСТ Р 53228—2008 – средний (III) с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	
Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 см^3	ГОСТ 1770—74
Микрошприц объемом 10 мм^3 со шкалой деления 0,1 мм^3 и погрешностью измерения вытесняемого объема ± 1 %	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 см^3	ГОСТ 29227—91
Хроматографическая система, включающая: – хроматограф газовый с детектором по захвату электронов (ЭЗД), снабженный приспособлениями для капиллярной колонки; – компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хроматограмм в процессе проведения хроматографического анализа, обеспечивающее обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ	
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 см^3	ГОСТ 1770—74

Примечание. Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Флуртамон, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,5 %	
Алюминий окись для хроматографии, ч	ТУ 6-09-3916—75
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости)	ГОСТ 6709—72
Гелий, очищенный	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
Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Флоризил (Магния силикат, 99 %) для колоночной хроматографии, зернение 60/100 меш.	

Примечание. Допускается использование реактивов с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Алонж прямой с отводом для вакуума для работы с колонками с окисью алюминия	ГОСТ 25336—82
Аппарат для встряхивания проб с возвратно-поступательным направлением колебаний, с максимальной загрузкой 10 кг, с амплитудой колебаний 30 мм и скоростью от 10 до 300 колебаний в минуту	
Банки полипропиленовые с крышками для экстракции вместимостью 250 см^3	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Виалы (пузырьки) с тефлоновыми прокладками емкостью 40 см^3	
Воронки делительные на 250 и 500 см^3	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82

Испаритель ротационный вакуумный с ручным подъемником, с диагональным конденсором и объемом испарительной колбы от 50 до 3 000 $см^3$, с изменяемой скоростью вращения штока испарителя от 5 до 240 об./мин, с водяной баней с антикоррозионным покрытием объемом 5 $дм^3$ и с диапазоном температур от 20 до 100 °С	
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 из кварцевого стекла, с внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, с неподвижной фазой, содержащей по 50 % фенила и метилполисилоксана и толщиной пленки 0,25 мкм	
Насос диафрагменный, химически стойкий на 100 %, с мощностью электропривода 245 Вт, предельным вакуумом 100 мбар/абс., с избыточным давлением 1 бар и скоростью откачки 34 $дм^3$/мин	
Сито лабораторное с полотном из латуни или нержавеющей стали с размером ячеек 1 мм	ГОСТ 3826—82 и ГОСТ 6613—86
Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—2000 $см^3$	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 обеззоленные нейтральные, быстро фильтрующие, диаметром 11 см, зольность одного фильтра 0,00072 г	ТУ-6-09-1678—86
Центрифуга лабораторная, настольная с максимальным рабочим числом оборотов 4 000 об./мин, с рабочим объемом ротора 200 $см^3$ × 4 ячейки, выбираемый временной диапазон работы от 0 до 100 мин и с набором полипропиленовых банок емкостью 200 $см^3$	

Примечание: Допускается применение 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 электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—2009, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе 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—91.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие 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 газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к определению

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка колонок с окисью алюминия и с флоризилом для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках с окисью алюминия и на колонках с флоризилом, 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, 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 ацетон сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей, прибавляют туда марганцово-кислый калий из расчета 100 мг/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

Дистиллированную воду помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей, добавляют к ней 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.

7.1.4. Очистка хлористого метилена

Хлористый метилен промывают равным объемом 5 %-го раствора натрия углекислого (безводного), осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 12—24 ч. Затем хлористый метилен сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей. Хлористый метилен перегоняют при температуре 40,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 40,0 °С, отбрасывают.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление рабочих растворов

7.2.1.1. Приготовление подкисленного ацетонитрила.

К необходимому объему ацетонитрила 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 флуртамона 1,0 мг/см^3.

Взвешивают 50 мг флуртамона 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 не более 6 месяцев.

7.2.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией флуртамона 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 установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике не более 4 месяцев.

7.2.2.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией флуртамона 1,0 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления стандартных растворов и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 3 хранится в холодильнике не более 4 месяцев.

7.2.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией флуртамона 0,2 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 2 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 4 используется для приготовления стандартных растворов и установления градуировочной характеристики; хранится в холодильнике не более 7 дней.

7.2.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией флуртамона 0,1 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 приготовления стандартных растворов и установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике не более 7 дней.

7.2.2.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией флуртамона 0,05 мкг/$см^3$.

Из стандартного раствора № 5 отбирают пипеткой 5 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 10 $см^3$ и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 6 используется для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике не более 7 дней.

7.2.2.7. Стандартный раствор № 7 с концентрацией флуртамона 0,02 мкг/$см^3$.

Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 1 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 10 $см^3$ и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 7 используется для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике не более 7 дней.

7.2.2.8. Стандартные растворы флуртамона с концентрацией 2,0; 1,0; 0,5 и 0,2 мкг/$см^3$ для внесения в контрольные образцы.

Методом последовательного разведения ацетоном стандартного раствора № 2 готовят растворы, содержащие по 2,0; 1,0; 0,5 и 0,2 мкг/$см^3$ флуртамона и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации флуртамона в растворе (мкг/$см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 0,2; 0,1; 0,05 и 0,02 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 колонки с окисью алюминия для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения флуртамона на ней

7.4.1. Подготовка колонки с окисью алюминия для очистки экстракта

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 5 г окиси алюминия с зернением 40/250 меш. и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. Непосредственно перед использованием колонку промывают 20 $см^3$ ацетонитрила.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения флуртамона на колонке с окисью алюминия

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора флуртамона в ацетоне с концентрацией 0,2 мкг/см^3 и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 5 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывают стенки концентратора и наносят на подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор объемом по 100 см^3 и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Исходную колбу обмывают еще двумя порциями ацетонитрила объемом по 10 см^3 каждая и последовательно вносят их на колонку. 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 флуртамон, полноту смывания с колонки и необходимый объём элюента.

Изучение поведения флуртамона на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии окиси алюминия.

7.5. Подготовка колонки с флоризилом для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения флуртамона на ней

7.5.1. Подготовка колонки с флоризилом для очистки экстракта

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 4 г флоризила с зернением 60/100 меш. и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. На слой флоризила наносят слой безводного серно-кислого натрия толщиной 1 см.

Непосредственно перед использованием колонку промывают 15 см^3 ацетона и 20 см^3 гексана.

7.5.2. Проверка хроматографического поведения флуртамона на колонке с флоризилом

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора флуртамона в ацетоне с концентрацией 0,2 мкг/см^3 и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона, тщательно обмывают стенки концентратора, добавляют 4 см^3 гексана, перемешивают и нано-

сят на подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Исходную колбу последовательно обмывают 10 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1, 5 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 3 : 2 и 5 порциями объёмом 5 $см^3$ каждая смеси гексана с ацетоном в соотношении 1 : 1. 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 флуртамон, полноту смывания с колонки и необходимый объём элюента.

Изучение поведения флуртамона на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии флоризила.

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 с 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 Р ИСО 6497—2011 «Корма растительного происхождения. Методы отбора проб».

Пробы воды хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более 10 суток.

Для длительного хранения проб почвы её 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.

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

9. Выполнение определения

9.1. Вода

9.1.1. Экстракция

Пробу воды объемом 200 см^3 помещают в делительную воронку объемом 500 см^3. Флуртамон экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 50 см^3, встряхивая каждый раз делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлористый метилен) объединяют в плоскодонной колбе объемом 250 см^3, собирая его через слой безводного сульфата натрия. Аликвоту, равную $^1/_5$ объема экстракта, переносят в концентратор объемом 100 см^3 и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 10 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 5 см^3 дистиллированной воды и выдерживают 5 мин при комнатной температуре. Флуртамон экстрагируют 50 см^3 подкисленного ацетонитрила, помещая пробы на 30 мин на аппарат для встряхивания проб. Затем экстракт центрифугируют в течение 4 мин при скорости 4 000 оборотов в минуту. Супернатант фильтруют через фильтр средней плотности в концентратор объемом 250 см^3. Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 50 см^3 подкисленного ацетонитрила и помещая пробу на аппарат для встряхивания проб на 30 мин. Пробы центрифугируют в течение 4 мин при скорости 4 000 оборотов в минуту, супернатант фильтруют. Экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.2.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.2.1, добавляют 5 см^3 ацетонитрила, обмывают стенки концентратора, добавляют 80 см^3 дистиллированной воды, перемешивают содержимое в концентраторе и переносят в делительную воронку объемом 250 см^3. Флуртамон экстрагируют тремя порциями хлористого метилена по 40 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.

9.2.3. Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия.

Сухой остаток, полученный в п. 9.2.2, растворяют в 5 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывают стенки концентратора и вносят на заранее подготовленную колонку с окисью алюминия. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3. Исходную колбу обмывают 10 см^3 ацетонитрила и также вносят на колонку. Элюаты объединяют и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 10 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.3. Зерно пшеницы

9.3.1. Экстракция

Образец измельченного зерна массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, добавляют 5 см^3 дистиллированной воды и выдерживают 5 мин при комнатной температуре. Флуртамон экстрагируют 50 см^3 ацетонитрила, помещая пробы на аппарат для встряхивания проб на 30 мин. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 см^3 через фильтр средней плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 50 см^3 ацетонитрила и помещая пробу на аппарат для встряхивания проб на 30 мин. Экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 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,* п. 9.2.3. *Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия.*

Сухой остаток растворяют в 10 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.4. Солома пшеницы

9.4.1. Экстракция

Образец измельченной соломы массой 5 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3. Флуртамон экстрагируют 70 см^3 ацетона, помещая пробы на аппарат для встряхивания проб на 20 мин. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 см^3 через

фильтр средней плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 50 см^3 ацетона и помещая пробу на аппарат для встряхивания проб на 20 мин. Экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.4.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Сухой остаток в концентраторе, полученный по п. 9.4.1, растворяют в 5 см^3 ацетонитрила и проводят очистку экстракта, как указано в п. 9.2.2. *Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей.*

9.4.3. Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия

Сухой остаток в концентраторе, полученный по п. 9.4.2, растворяют в 5 см^3 ацетонитрила и проводят очистку экстракта, как указано в п. 9.2.3. *Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия.*

9.4.4. Очистка экстракта на колонке с флоризилом

Сухой остаток в концентраторе, полученный по п. 9.4.3, растворяют в 1 см^3 ацетона, тщательно обмывают стенки концентратора, добавляют 4 см^3 гексана, перемешивают и полученный раствор наносят на заранее подготовленную колонку, элюат отбрасывают. Исходную колбу последовательно обмывают 10 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1 и 5 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 3 : 2, элюаты отбрасывают. Флуртамон элюируют с колонки 20 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 1 : 1, элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3 и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 5 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.5. Условия хроматографирования

Хроматографическая система, включающая:

– хроматограф газовый с детектором по захвату электронов (ЭЗД), снабженный приспособлениями для капиллярной колонки;

– компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хроматограмм в процессе проведения хроматографического анализа, обеспечивающее обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ.

Колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла, с внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, с неподвижной фазой, содержащей по 50 % фенила и метилполисилоксана и толщиной пленки 0,25 мкм.

Температура детектора – 320 °С, поток обдува анода (азот) – 6,0 см^3/мин, поток поддува – 58,2 см^3/мин.

Температура испарителя – 260 °С, тип газа гелий, режим сплит, давление 29,8 psi, деление потока 10 : 1, split поток 18,0 см^3/мин.

Программированный нагрев колонки с 210 °С (выдержка 1 мин) по 10 град/мин до 270 °С (выдержка 8 мин), режим постоянный поток, поток колонки 1,8 см^3/мин, средняя скорость 45 см/с.

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,02—0,2 нг.

10. Обработка результатов анализа

Содержание флуртамона в пробе рассчитывают по формуле:

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

X – содержание флуртамона в пробе, мг/кг или мг/дм^3;
$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, Hz;
$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, Hz;
A – концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;
V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;
m – масса анализируемого образца, г;
P – содержание флуртамона 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 или мг/дм^3;
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, табл. 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 флуртамона проводят при смене основного градуировочного раствора № 1 каждые 6 месяцев, при смене основных градуировочных растворов № 2 и 3 – каждые 4 месяца, при смене основных градуировочных растворов № 4, 5, 6 и 7 – каждые 7 дней, а также в начале и при окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание флуртамона в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,02 до 0,2 мкг/см^3.

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

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \leq 2,61, \text{ где}$$

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

С – известная концентрация градуировочного раствора флуртамона в ацетоне, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

2,61 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 2,61 %, 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 флуртамона, 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:

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

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}$ $(\pm\Delta_{л,\bar{X}'})$ – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой 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 K рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \leq K, \qquad (2)$$

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):

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

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

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

Приложение 1

Полнота извлечения флуртамона из воды, почвы, зерна и соломы пшеницы (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено флуртамона, мг/кг (мг/дм^3)	Обнаружено флуртамона, мг/кг (мг/дм^3)	Полнота определения, %
Вода	0,05	0,0477 ± 0,0003	95,4
	0,025	0,0238 ± 0,0006	95,3
	0,01	0,0096 ± 0,0009	96,1
	0,005	0,0048 ± 0,0004	95,8
Почва	0,2	0,1657 ± 0,0031	82,9
	0,1	0,0836 ± 0,0023	83,6
	0,05	0,0415 ± 0,0012	83,1
	0,02	0,0167 ± 0,0003	83,5
Зерно пшеницы	0,2	0,1762 ± 0,0012	88,1
	0,1	0,0867 ± 0,0022	86,7
	0,05	0,0430 ± 0,0011	85,9
	0,02	0,0173 ± 0,0002	86,5
Солома пшеницы	0,2	0,1615 ± 0,0029	80,8
	0,1	0,0793 ± 0,0021	79,3
	0,05	0,0397 ± 0,0012	79,4
	0,02	0,0163 ± 0,0002	81,6

Определение остаточных количеств флуртамона в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3098—13

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

Подписано в печать 24.10.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,5

Тираж 200 экз. Заказ 68

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 8(495)952-50-89