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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств боскалида в томатах (плоды, сок), огурцах, моркови, картофеле и капусте методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3075—13

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.23
О60

О60 **Определение остаточных количеств боскалида в томатах (плоды, сок), огурцах, моркови, картофеле и капусте методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—19 с.**

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Т. В. Юдина, Л. В. Горячева, С. К. Рогачева).

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 19 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

© 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
19 июля 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств боскалида в томатах (плоды, сок), огурцах, моркови, картофеле и капусте методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3075—13

Свидетельство об аттестации от 24.08.2012 № 0130.24.08.12.

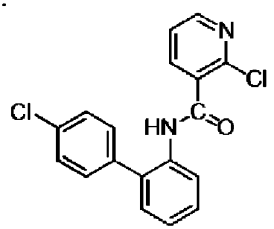
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения остаточных количеств боскалида в томатах, томатном соке, огурцах, моркови, картофеле и капусте в диапазоне 0.01—0,1 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: боскалид.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 2-хлор-N-(4-хлорбифенил-2-ил)никотинамид.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{18}H_{12}Cl_2N_2O$.

Молекулярная масса: 343,2.

Боскалид представляет собой белое кристаллическое вещество без запаха. Давление паров – $7{,}2 \cdot 10^{-4}$ мПа (при 25 °С). Плотность 1,38 (при

20 °С). Температура плавления 142,8—143,8 °С. Растворимость в воде – 4,64 г/дм^3 (при 20 °С, pH 6,0). Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 25 °С): ацетон – 160—200, ацетонитрил – 40—50, метанол – 40—50, дихлорметан – 200—250. Коэффициент распределения н-октанол/вода K_{ow}logP = 2,96 (при pH 7,0—7,2). Гидролитически стабилен при отсутствии света при температуре 50 °С (pH 4, 7 и 9) в течение 5 дней, при температуре 25 °С (pH 5, 7 и 9) – в течение 30 дней.

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 > 6,7 мг/дм^3 (4 ч).

Область применения

Боскалид – высокоэффективный контактный фунгицид длительного действия, применяемый для борьбы против различных возбудителей болезней.

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 табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Среда	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), $\pm\delta$, %, $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Томаты	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,4	10	14
Томатный сок	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,2	9	13
Огурцы	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,8	11	15
Морковь	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,7	10	15
Картофель	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	4,4	12	17
Капуста	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,9	11	15

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/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Полнота извлечения вещества, %	Стандартное отклонение, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Томаты	0,01	0,01—0,1	85,75	3,78	2,01
Томатный сок	0,01	0,01—0,1	85,44	3,27	1,74
Огурцы	0,01	0,01—0,1	85,73	3,48	1,85
Морковь	0,01	0,01—0,1	85,81	3,78	2,01
Картофель	0,01	0,01—0,1	84,93	3,86	2,05
Капуста	0,01	0,01—0,1	85,61	3,40	1,81

2. Метод измерений

Методика основана на определении боскалида с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД) после экстракции из анализируемых проб смесью ацетон–вода, очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с силикагелем.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный электоронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст.	ТУ 2504-1799—75

Весы аналитические с пределом взвешивания 110 г и пределом допустимой погрешности ± 0,001 г	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 200 г и пределом допустимой погрешности ± 0.01 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-100-2 вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Микропипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,1 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Микрошприц вместимостью 10 $мм^3$	
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Боскалид, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99 %	
Азот газообразный (чистота 99,999 %) в баллонах	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14-2167—84
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Калий марганцово-кислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (калия карбонат, поташ) хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кальций хлористый (хлорид), хч, насыщенный водный раствор	ГОСТ 450—77
Кислота серная (концентрированная), хч	ГОСТ 4204—77
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794—84
Натрий серно-кислый (сульфат) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый (карбонат), хч	ГОСТ 83—79
Натрий хлористый (хлорид), хч, 5 %-й водный раствор	ГОСТ 4233—77
н-Гексан (гексан), для хроматографии	ТУ 6-09-06-657—84

Силикагель, для колоночной хроматографии (размер частиц 0,200—0,500 мм)	
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора)	ТУ 6-09-7173—85
Этиловый эфир уксусной кислоты, ректификованный (этилацетат)	ГОСТ 22300—76

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующей дополнительной очистки растворителей.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	
Баня ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
Бумажные фильтры средней и высокой плотности	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки делительные вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ9398-005-0576-9082—03
Гомогенизатор бытовой	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные вместимостью 100, 250, 400—500 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 100, 150 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колонка стеклянная для препаративной хроматографии длиной 25 см, внутренним диаметром 10—12 мм	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающий вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические с носиком вместимостью 100, 150 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	

Установка для перегонки растворителей
Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 35 % фенил- и 65 % диметилполисилоксана (толщина пленки сорбента 0,5 мкм)

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 по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, 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 ПДК (ОБУВ), установленные ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

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

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают специалиста, прошедшего обучение, освоившего методику, владеющего техникой, имеющего опыт работы на газовом хроматографе и подтвердившего соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

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 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 градуировочной характеристики, подготовка колонки с силикагелем, проверка хроматографического поведения боскалида на колонке.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Гексан

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 безводным карбонатом калия.

7.1.2. Дихлорметан и этилацетат

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 растворителей. Каждый растворитель промывают последовательно 5 %-м водным раствором натрия углекислого, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над прокаленным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.1.3. Ацетонитрил

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

7.1.4. Ацетон

Ацетон перегоняют над небольшим количеством $KMnO_4$ и безводным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. Исходный раствор боскалида для градуировки (концентрация 100 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,01 г боскалида, растворяют в 50—60 см³ этилацетата, доводят этилацетатом до метки, тщательно перемешивают.

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

7.2.2. Раствор № 1 боскалида для градуировки (концентрация 10 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ исходного раствора боскалида с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.2.1), разбавляют этилацетатом до метки.

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

7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 боскалида для градуировки (концентрация 0,1 1,0 мкг/см³). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см³ градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см³ (п. 7.2.2), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрациями боскалида 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см³.

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

7.2.4. Рабочий раствор № 6 боскалида для внесения (концентрация 1,0 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1,0 см³ исходного раствора боскалида с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочий раствор № 6 с концентрацией боскалида 1,0 мкг/см³.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 14 дней.

Раствор № 6 используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества из проб методом «внесено–найдено».

7.3. Установление градуировочных характеристик

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

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм³ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4.

Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков (мВ · с) боскалида.

7.4. Подготовка колонки с силикагелем 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 силикагеля в 20 $см^3$ гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия массой 1 г. Колонка готова к работе.

7.5. Проверка хроматографического поведения боскалида на колонке с силикагелем

В круглодонную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 0,1 $см^3$ раствора № 1 для градуировки с концентрацией боскалида 10 мкг/$см^3$ (п. 7.2.2), добавляют 0.5 $см^3$ этилацетата, затем 5 $см^3$ гексана, перемешивают и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.4. Колбу обмывают дважды гексаном по 2,5 $см^3$, который также наносят на колонку. Промывают колонку последовательно 20 $см^3$ гексана, 20 $см^3$ смеси гексан–этилацетат (8 : 2 по объему), элюаты отбрасывают.

Затем колонку промывают 30 $см^3$ смеси гексан–этилацетат (1 : 1, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду. Фракционно (по 10 $см^3$) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 1 $см^3$ этилацетата, анализируют по п. 9.4.

Фракции, содержащие боскалид, объединяют и вновь анализируют.

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

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

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями: томаты – ГОСТ 1725—85 «Томаты свежие. Технические условия»; ГОСТ Р 51810—01 «Томаты свежие, реализуемые в розничной торговой сети. Технические условия»; сок – ГОСТ 26313—84 «Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб»; огурцы – ГОСТ 1726—85 «Огурцы свежие. Технические условия»; морковь – ГОСТ Р 51782—01 «Морковь столовая свежая, реализуемая в розничной торговой сети. Технические условия», ГОСТ 28275—94 «Морковь сто-

ловая свежая. Руководство по хранению», ГОСТ 1721—85 «Морковь столовая свежая, заготовляемая и поставляемая. Технические условия»; картофель – ГОСТ Р 51808—01 «Картофель свежий продовольственный, реализуемый в розничной торговой сети. Технические условия», ГОСТ 7194—81 «Картофель свежий. Правила приемки и методы определения качества», ГОСТ 7176—85 «Картофель свежий продовольственный, заготовляемый и поставляемый. Технические условия»; капуста – ГОСТ Р 51809—01 «Капуста белокочанная свежая, реализуемая в розничной торговой сети. Технические условия», ГОСТ 1724—85 «Капуста белокочанная свежая, заготовляемая и поставляемая. Технические условия» и Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (от 21.08.79 № 2051—79).

Отобранные пробы томатов, огурцов, картофеля и капусты хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более недели. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С.

Пробы томатного сока анализируют в день изготовления.

Перед анализом образцы измельчают на гомогенизаторе.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

9.1.1. Томаты, огурцы, морковь, картофель, капуста

Образец массой 20 г помещают в круглодонную колбу вместимостью 250 см^3, вносят 100 см^3 смеси ацетон–вода (8 : 2, по объему), гомогенизируют в течение 3 мин, затем помещают на встряхиватель на 30 мин. Полученный экстракт (надосадочная жидкость) осторожно декантируют, фильтруют на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр средней плотности под вакуумом. Осадок на фильтре возвращают в колбу и повторяют экстракцию дополнительной порцией смеси ацетон–вода (8 : 2, по объему) объемом 60 см^3, выдерживая на встряхивателе 5 мин. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через бумажный фильтр средней плотности, осадок на фильтре промывают 20 см^3 этой же смеси, объединенный экстракт переносят в мерный цилиндр на 250 см^3.

Доводят общий объем раствора в цилиндре до 200 см^3 смесью ацетон–вода (8 : 2, по объему), перемешивают. Аликвоту раствора объемом 100 см^3 (соответствующую 10 г анализируемого образца) переносят в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 250 см^3, добавляют

10 см^3 дистиллированной воды, концентрируют на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С до водного остатка (около 20 см^3) и подвергают очистке по п. 9.2.

9.1.2. Томатный сок

К образцу сока массой 20 г в конической колбе (с пришлифованной пробкой) вместимостью 250 см^3 добавляют 100 см^3 смеси ацетон–вода (8 : 2, по объему), интенсивно встряхивают в течение 5 мин, помещают в холодильник (4 °С) на 1 ч. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр средней плотности под вакуумом, дважды промывая остаток на фильтре 20 см^3 смеси ацетон–вода (8 : 2, по объему). Полученный экстракт переносят в мерный цилиндр на 250 см^3.

Доводят общий объем раствора в цилиндре до 200 см^3 смесью ацетон–вода (8 : 2, по объему), перемешивают. Аликвоту раствора объемом 100 см^3 (соответствующую 10 г анализируемого образца) переносят в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 250 см^3, добавляют 10 см^3 дистиллированной воды, концентрируют на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С до водного остатка (около 20 см^3) и подвергают очистке по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Водный остаток, полученный по пп. 9.1.1 или 9.1.2, переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3. Колбу ополаскивают 30 см^3 ацетонитрила, который также переносят в делительную воронку. Вносят в воронку 30 см^3 гексана, 10 см^3 5 %-го водного раствора хлористого натрия, интенсивно встряхивают в течение 5 мин. После полного разделения фаз верхний органический слой отделяют и отбрасывают. Водную фракцию возвращают в делительную воронку и операцию промывки встряхиванием ее в течение 5 мин с гексаном порциями по 30 см^3 повторяют еще дважды. Верхние гексановые слои отбрасывают. Нижнюю водную фазу вновь возвращают в делительную воронку, вносят 30 см^3 дихлорметана, интенсивно встряхивают 5 мин. После разделения фаз нижний органический слой отделяют, фильтруя через безводный сульфат натрия (5 г), помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 150 см^3. Операцию экстракции повторяют новой порцией дихлорметана объемом 30 см^3, встряхивая в течение 5 мин. Объединенную органическую фазу, пропущенную через

слой сульфата натрия, упаривают досуха и подвергают дополнительной очистке на колонке по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

Остаток, полученный по п. 9.2, находящийся в круглодонной колбе, растворяют в 0,5 $см^3$ этилацетата, помещая на ультразвуковую баню на 1 мин, добавляют 5 $см^3$ гексана, перемешивают. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.6. Колбу обмывают дважды гексаном порциями по 2,5 $см^3$, которые также наносят на колонку, скорость прохождения растворителей через колонку 1—2 капли в секунду. Промывают колонку последовательно 20 $см^3$ гексана, 20 $см^3$ смеси гексан–этилацетат (8 : 2 по объему), элюаты отбрасывают.

Боскалид элюируют с колонки 30 $см^3$ смеси гексан–этилацетат (1 : 1, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$, раствор упаривают досуха при температуре не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 4 $см^3$ этилацетата и анализируют на содержание боскалида в условиях хроматографирования по п. 9.4.

9.4 Условия хроматографирования

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором, с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с.

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 35 % фенил- и 86 % диметилполисилоксана (толщина пленки сорбента 0,5 мкм).

Температура: детектора 310 °С;

испарителя 270 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 200 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 280 °С, выдержка 23 мин.

Газ 1 (азот): давление 81 кПа, скорость 41,5 см/с, поток 1,5 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 5 ; сброс 7,5 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 0,1—1,0 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор боскалида с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$, разбавляют этилацетатом (не более, чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

Содержание боскалида в пробе томатов, томатного сока, огурцов, моркови, картофеля, капусты (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

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

X – содержание боскалида в пробе томатов, томатного сока, огурцов, моркови, картофеля, капусты, мг/кг;

A – концентрация боскалида, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

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

m – масса анализируемого образца, г;

K – коэффициент, учитывающий объем аликвоты экстракта, взятый для анализа (равен 2).

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/кг;

r – значение предела повторяемости (табл. 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:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

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

*«содержание боскалида в пробе томатов, томатного сока, огурцов, моркови, картофеля, капусты менее 0,01 мг/кг»**.

* 0,01 мг/кг – предел обнаружения боскалида в томатах, томатном соке, огурцах, моркови, картофеле, капусте.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание боскалида в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,1 до 1,0 мкг/см^3.

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

$$\grave{A} = \frac{(\tilde{O} - \tilde{N})Ч00}{\tilde{N}} J \ \hat{A} \text{ где}$$

X – концентрация боскалида в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

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

B – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % (B = 10 % при P = 0,95).

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, 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 боскалида, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении неста-

бильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.3.

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:

$$\tilde{N}_д \text{ i } D_{\ddot{e},\bar{O}} + D_{\ddot{e},\bar{O}\bar{y}}, \text{ где}$$

$\pm D_{\ddot{e},\bar{O}}$ ($\pm D_{\ddot{e},\bar{O}\bar{y}}$) – 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:

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

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

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$\hat{E} = \sqrt{D^2_{\ddot{e},\bar{O}\bar{y}} + D^2_{\ddot{e},\bar{O}}}$$

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (1)$$

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 условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предел воспроизводимости (*R*):

$$\frac{2\left|\tilde{O}_1 - \tilde{O}_2\right| 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \leq R, \text{ где} \qquad (2)$$

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

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

gost.e-ecolog.ru