Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств оксатиапипролина в воде, почве, клубнях картофеля, луке-репке, плодах томата и томатном соке, ягодах винограда и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания
МУК 4.1.3562—19

Издание официальное

Москва • 2019

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств оксатиапипролина в воде, почве, клубнях картофеля, луке-репке, плодах томата и томатном соке, ягодах винограда и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания
МУК 4.1.3562—19

ББК 51.23
О-62

О-62 **Определение** остаточных количеств оксатиапипролина в воде, почве, клубнях картофеля, луке-репке, плодах томата и томатном соке, ягодах винограда и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2019.—30 с.

ISBN 978–5–7508–1717–7

1. Разработаны ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России (А. В. Довгилевич, Е. В. Довгилевич, Е. Н. Тестова).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 11 октября 2019 г.

3. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 978–5–7508–1717–7

© Роспотребнадзор, 2019

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
11 октября 2019 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств оксатиапипролина в воде, почве, клубнях картофеля, луке-репке, плодах томата и томатном соке, ягодах винограда и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания
МУК 4.1.3562—19

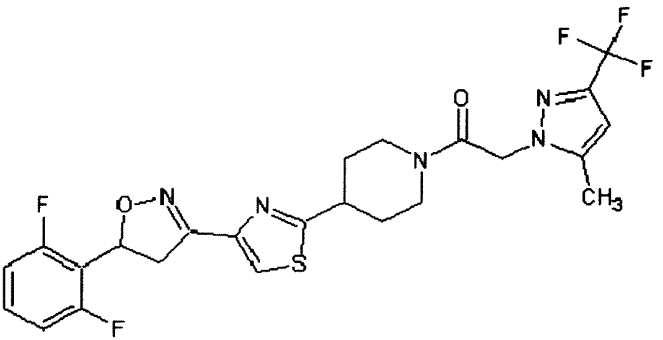
I. Общие положения и область применения

1.1. Настоящие методические указания (далее – МУК) устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием для определения массовых концентраций оксатиапипролина в воде в диапазоне 0,005—0,050 мг/дм^3 и в почве в диапазоне 0,01—0,10 мг/кг, а также уровня его остаточных количеств в клубнях картофеля, луке-репке, плодах томата и томатном соке, ягодах винограда и виноградном соке в диапазоне 0,01—0,10 мг/кг.

1.2. Физико-химические свойства оксатиапипролина.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 1-(4-{4-[(5RS)-5-(2,6-дифторфенил)-4,5-дигидро-1,2-оксазол-3-ил]-1,3-тиазол-2-ил}-1-пиперидил)-2-[5-метил-3-(трифторметил)-1H-пиразол-1-ил]этанон.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{24}H_{22}F_5N_5O_2S$.

Молекулярная масса: 539,5.

Агрегатное состояние: порошок.

Цвет, запах: белого цвета, без запаха.

Давление паров: $1,41 \times 10^{-3}$ мПа.

Коэффициент распределения октанол/вода (при pH 7, 20 °C): K_{ow}logP = 3,66.

Температура плавления: 146,4 °C.

Растворимость в воде (мг/дм^3, 20 °C): 0,1749.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 20 °C): хлористый метилен – 352; ацетон – 147; ацетонитрил – 111; этилацетат – 31,7; метанол – 13; толуол – 5,7; н-октанол – 0,04; гексан – 0,01.

Гидролитически стабилен при pH 7 и температуре 20 °C.

Устойчив в почве $ДТ_{50}$ 121 день.

1.3. *Краткая токсикологическая характеристика:* оксатиапипролин относится к веществам мало опасным по острой оральной ($ЛД_{50}$ для крыс более 5 000 мг/кг), дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 5 000 мг/кг) и ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ для крыс (4 ч) более 5 000 мг/м^3 воздуха). Не раздражает слизистую глаз и кожу.

Область применения: оксатиапипролин – фунгицид системного действия. Ингибирует оксистеролсвязывающий белок, который предотвращает прорастание споры и ингибирует образование зародышевой трубки и рост мицелия.

1.4. МУК предназначены для органов и организаций Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, осуществляющих контроль качества и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов, а также могут быть исполь-

зованы организациями, аккредитованными в установленном порядке на проведение исследований продовольственного сырья, пищевых продуктов.

1.5. МУК носят рекомендательный характер.

II. Погрешность измерений

2.1. 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 таблице 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 оксатиапипролина

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм^3)	Показатель точности (граница относительной погрешности) $\pm\delta$, % $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Вода	0,005—0,010 вкл.	50	8	22	30
	0,010—0,050 вкл.	40	5	13	18
Почва	0,01—0,10 вкл.	50	5	13	19
Клубни картофеля	0,01—0,10 вкл.	50	7	20	28
Лук-репка	0,01—0,10 вкл.	50	5	14	20
Плоды томата	0,01—0,10 вкл.	50	7	19	27
Томатный сок	0,01—0,10 вкл.	50	5	14	20
Ягоды винограда	0,01—0,10 вкл.	50	7	20	28
Виноградный сок	0,01—0,10 вкл.	50	7	21	29

Таблица 2

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

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/кг ($мг/дм^3$)	диапазон определяемых концентраций, мг/кг ($мг/дм^3$)	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, S, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Вода	0,005	0,005—0,050	100,1	4,7	2,2
Почва	0,01	0,01—0,10	97,2	5,2	2,4
Клубни картофеля	0,01	0,01—0,10	98,7	7,0	3,2
Лук-репка	0,01	0,01—0,10	85,3	5,2	2,1
Плоды томата	0,01	0,01—0,10	87,3	8,3	3,4
Томатный сок	0,01	0,01—0,10	93,8	4,6	2,0
Ягоды винограда	0,01	0,01—0,10	97,4	5,5	2,5
Виноградный сок	0,01	0,01—0,10	92,5	6,7	2,9

III. Метод измерения

3.1. Метод основан на определении оксатиапипролина с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии на обращенной фазе с использованием тандемного масс-спектрометрического детектора (ВЭЖХ-МС-МС).

Определение оксатиапипролина в воде проводится после его экстракции хлористым метиленом из подкисленного образца воды.

Определение оксатиапипролина в почве, клубнях картофеля, лукерепке, плодах томата, томатном соке, ягодах винограда и в виноградном соке проводится после его экстракции из образцов подкисленным ацетонитрилом и дальнейшей очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами.

Идентификация оксатиапипролина проводится по времени удерживания, наличию характеристичных фрагментарных ионов и соотношению интенсивностей (площадей) пиков этих ионов. Количественное определение оксатиапипролина проводится методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность метода достигается за счет использования масс-спектрометрического детектора.

IV. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

4.1. Средства измерений

Весы аналитические класса точности – специальный (I), с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г	ГОСТ Р 53228
Весы лабораторные общего назначения класса точности – средний (III), с наибольшим пределом взвешивания до 400 г и пределом допустимой погрешности ± 0,5 г	ГОСТ Р 53228
Колбы мерные объемом 10, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770
Пипетки мерные объемом 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 $см^3$	ГОСТ 29227
Система высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектором, включающая: – модульный жидкостной хроматограф, состоящий из градиентного насоса на два растворителя, позволяющий регулировать поток элюента от 0,001 до 5,0 $см^3$/мин и создавать давление от 0 до 600 бар; вакуумного дегазатора; термостата колонок с двумя независимо нагреваемыми зонами с диапазоном температур от 10 до 80 °С и с возможностью использования стандартного автосамплера с дозирующим объемом от 0,1 до 100 $мм^3$ для автоматического ввода пробы в хроматографическую систему. ВЭЖХ система соединена с тандемным масс-спектрометрическим детектором типа тройной квадруполь с двумя высокопроизводительными турбомолекулярными насосами, позволяющим регистрировать отдельные ионы с заданными массами от 5 до 3000 а.е.м;	

– система оснащена компьютерной системой обработки данных, контролирующей работу всего прибора, обеспечивающей сбор и хранение всех масс-хроматограмм в процессе проведения хромато-масс-спектрометрического анализа, обеспечивающей обработку результатов измерений, вывод и расчет масс-хроматограмм и количественный анализ	
Цилиндры мерные объемом 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 см^3	ГОСТ 1770

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

4.2. Реактивы

Оксатиапипролин, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 98,9 %	
Азот, осч	ГОСТ 9293;
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	
Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости)	ГОСТ 6709
Калий марганцовокислый, чда	ГОСТ 20490
Кальций хлористый, ч	
Кислота муравьиная, чда	ГОСТ 5848
Метилен хлористый, хч	
Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166
Натрий углекислый, кислый, хч	ГОСТ 4201
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233
Спирт метиловый (метанол), хч	ГОСТ 6995

Примечание. Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

4.3. Вспомогательные устройства, материалы

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
Ванна ультразвуковая с потребляемой мощностью 140 Вт, рабочей частотой 50 Гц, рабочим объемом 4,5 $дм^3$	
Виалы объемом 2 $см^3$, закрываемые завинчивающейся или запрессовывающейся крышкой с тефлонированной резиновой прокладкой, прокалываемой микрошприцем для автоматического дозатора проб	
Виалы с тефлоновыми прокладками, стеклянные, объемом не менее 20 $см^3$	
Воронки делительные объемом 250 $см^3$	ГОСТ 25336
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336
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 объемом 100, 250 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) объемом 100, 250 $см^3$ и 4 000 $см^3$ ТС	
Колонка хроматографическая стальная, длиной 100 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, зернением 3,5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18	
Миксер ручной погружной, мощностью 260 Ватт и с максимальной скоростью вращения от 2 000 до 12 500 об./мин	
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	

Предколонка хроматографическая стальная, длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18	
Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—500 см^3	ГОСТ 25336
Стаканы фарфоровые, термостойкие объемом 600 см^3	ГОСТ 9147
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	
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 минут, и с набором полипропиленовых банок емкостью 200 см^3	
Шарики из углеродистой стали для экстракции диаметром 8 мм	

Примечание. Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

V. Требования безопасности

5.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на комплекс жидкостного хроматографа с масс-спектрометрическим детектором.

5.2. Помещение лаборатории 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 гигиенических нормативов[1].

[1] ГН 2.2.5.3532—18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»; ГН 2.2.5.2308—07 «Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

VI. Требования к квалификации операторов

6.1. Измерения в соответствии с настоящими МУК может выполнять специалист, имеющий опыт работы на жидкостном хроматографе с масс-спектрометрическим детектором, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений.

VII. Условия измерений

7.1. 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 %;

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

VIII. Подготовка к определению

8.1. Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочных характеристик.

Подготовка органических растворителей.

8.1.1. *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 часов. 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.

8.1.2. *Приготовление бидистиллированной воды.*

Дистиллированную воду помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к ней марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм^3 и кипятят в течение 6 часов.

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

8.1.3. *Очистка хлористого метилена.*

Хлористый метилен промывают равным объемом 5 % раствора гидрокарбоната натрия, осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают

его над осушителем в течение 12—24 часов. 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.

8.2. Приготовление растворов для проведения анализа.

8.2.1. Приготовление рабочих растворов

8.2.1.1. *Приготовление 5 % раствора гидрокарбоната натрия.*

В мерную колбу объемом 1 000 $см^3$ переносят 50 г гидрокарбоната натрия, добавляют 200—300 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения и доводят водой объем в колбе до метки. Раствор используют для очистки хлористого метилена.

8.2.1.2. *Приготовление 1,0 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле.*

В мерную колбу объемом 1 $дм^3$ помещают 500 $см^3$ ацетонитрила, прибавляют 10,0 $см^3$ муравьиной кислоты, перемешивают, объем доводят до метки ацетонитрилом.

8.2.1.3. *Приготовление 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле.*

В мерную колбу объемом 1 $дм^3$ помещают 500 $см^3$ ацетонитрила, прибавляют 1,0 $см^3$ муравьиной кислоты, перемешивают, объем доводят до метки ацетонитрилом.

8.2.1.4. *Приготовление 0,05 % водного раствора муравьиной кислоты.*

В мерную колбу объемом 1 $дм^3$ помещают 500 $см^3$ бидистиллированной воды, прибавляют 0,5 $см^3$ муравьиной кислоты, перемешивают, объем доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор используется как компонент подвижной фазы.

8.2.1.5. *Приготовление 0,01 % раствора муравьиной кислоты в метаноле.*

В мерную колбу объемом 1 $дм^3$ помещают 500 $см^3$ метанола, прибавляют 0,1 $см^3$ муравьиной кислоты, перемешивают, объем доводят до метки метанолом. Раствор используется как компонент подвижной фазы.

8.2.1.6. *Приготовление насыщенного раствора хлорида натрия.*

В стеклянную емкость объемом 1 000 $см^3$ переносят 400 г хлорида натрия, доливают 800 $см^3$ дистиллированной воды, помещают на 15 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 30 минут на аппарат для встряхивания проб. Получают насыщенный раствор хлорида натрия над слоем нерастворившейся соли.

8.2.2. Приготовление градуировочных растворов.

Стандартный раствор с концентрацией оксатиапипролина 100,0 мкг/см^3 в ацетонитриле стабилен при хранении при температуре не выше –18 °С в течение 6 месяцев.

Все стандартные растворы, приготовленные в ацетонитриле или в растворе 0,1 % муравьиной кислоты в ацетонитриле, остаются стабильными в течение 3 месяцев при хранении при температуре не выше –18 °С.

Стандартные растворы следует помещать в морозильную камеру непосредственно после каждого использования.

8.2.2.1. *Стандартный раствор № 1 с концентрацией оксатиапипролина 100,0 мкг/см^3.*

Взвешивают 10 мг оксатиапипролина в мерной колбе объемом 100 см^3. Навеску растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом при перемешивании. Полученный стандартный раствор № 1 используют для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики.

8.2.2.2. *Стандартный раствор № 2 с концентрацией оксатиапипролина 10,0 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1,0 см^3 и помещают в мерную колбу объемом 10 см^3. Доводят объем до метки ацетонитрилом при перемешивании. Стандартный раствор № 2 используют для приготовления градуировочных растворов и стандартных растворов для внесения в контрольные образцы.

8.2.2.3. *Стандартный раствор № 3 с концентрацией оксатиапипролина 1,0 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1,0 см^3 и помещают в мерную колбу объемом 10 см^3. Доводят объем до метки 0,1 % раствором муравьиной кислоты в ацетонитриле при перемешивании. Стандартный раствор № 3 используют для приготовления градуировочных растворов.

8.2.2.4. *Стандартный раствор № 4 с концентрацией оксатиапипролина 0,1 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 1,0 см^3 и помещают в мерную колбу объемом 10 см^3. Доводят объем до метки 0,1 % раствором муравьиной кислоты в ацетонитриле при перемешивании. Стандартный раствор № 4 используют для приготовления градуировочных растворов.

8.2.2.5. *Стандартный раствор № 5 с концентрацией оксатиапипролина 0,025 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 2,5 см^3 и помещают в мерную колбу объемом 10 см^3. Доводят объем до метки 0,1 %

раствором муравьиной кислоты в ацетонитриле при перемешивании. Стандартный раствор № 5 используют для установления градуировочной характеристики.

8.2.2.6. *Стандартный раствор № 6 с концентрацией оксатиапипролина 0,02 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 2,0 см^3 и помещают в мерную колбу объемом 10 см^3. Доводят объем до метки 0,1 % раствором муравьиной кислоты в ацетонитриле при перемешивании. Стандартный раствор № 5 используют для установления градуировочной характеристики.

8.2.2.7. *Стандартный раствор № 7 с концентрацией оксатиапипролина 0,01 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № отбирают пипеткой 1,0 см^3 и помещают в мерную колбу объемом 10 см^3. Доводят объем до метки 0,1 % раствором муравьиной кислоты в ацетонитриле при перемешивании. Стандартный раствор № 7 используют для установления градуировочной характеристики.

8.2.2.8. *Стандартный раствор № 8 с концентрацией оксатиапипролина 0,005 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № 7 отбирают пипеткой 5,0 см^3 и помещают в мерную колбу объемом 10 см^3. Доводят объем до метки 0,1 % раствором муравьиной кислоты в ацетонитриле при перемешивании. Стандартный раствор № 8 используют для установления градуировочной характеристики.

8.2.2.9. *Стандартный раствор № 9 с концентрацией оксатиапипролина 0,002 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № 6 отбирают пипеткой 1,0 см^3 и помещают в мерную колбу объемом 10 см^3. Доводят объем до метки 0,1 % раствором муравьиной кислоты в ацетонитриле при перемешивании. Стандартный раствор № 9 используют для установления градуировочной характеристики.

8.2.1.10. *Стандартный раствор № 10 с концентрацией оксатиапипролина 0,0014 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № 9 отбирают пипеткой 7,0 см^3 и помещают в мерную колбу объемом 10 см^3. Доводят объем до метки 0,1 % раствором муравьиной кислоты в ацетонитриле при перемешивании. Стандартный раствор № 10 используют для установления градуировочной характеристики.

8.2.2.11. *Стандартные растворы оксатиапипролина с концентрацией 5,0; 2,5; 1,0; 0,5; 0,2 и 0,1 мкг/см^3 для внесения в контрольные образцы.*

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

8.3. Установление градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость отклика фрагментарного иона, используемого для количественного определения, от концентрации оксатиапипролина в растворе, устанавливают методом абсолютной калибровки по 6-ти растворам для градуировки с концентрацией 0,0014; 0,002; 0,005; 0,01; 0,02 и 0,025 мкг/см^3.

В инжектор хроматографа вводят по 10 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 10.8. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

Производят расчет параметров градуировочной характеристики (при помощи программного обеспечения): формулы зависимости отклика фрагментарного иона от концентрации оксатиапипролина в растворе, коэффициента корреляции, который должен быть не менее 0,995, и регрессионных остатков, которые не должны превышать 20 % для каждого уровня градуировочной характеристики.

Если линейность градуировочной характеристики была продемонстрирована, то при анализе серий образцов допускается устанавливать градуировочную характеристику методом абсолютной калибровки при однократном измерении по 5 и более уровням концентраций, охватывающим весь диапазон измерений. Данные для построения градуировочной зависимости набираются перед началом серии анализов и после ее окончания. По полученным данным производят расчет параметров градуировочной характеристики. Рекомендуется в серию анализов включать не более 12 инъекций.

8.4. Подготовка и кондиционирование колонки для жидкостной хроматографии.

Хроматографическую колонку с предколонкой устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют при температуре 40 °С в течение 3—4 часов.

IX. Отбор проб и хранение

9.1. Отбор проб производится в соответствии с утвержденными документами[2].

Пробы воды хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С не более 10 суток.

Для длительного хранения проб почвы почву 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.

Пробы клубней картофеля, лука, плодов томата и ягод винограда хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре (4 ± 2) °С в течение суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в морозильной камере при температуре не выше –18 °С.

Пробы томатного и виноградного сока хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С не более 5 суток.

X. Выполнение определения

10.1. Вода

10.1.1. *Экстракция.*

К пробе воды объемом 100 см^3 прибавляют 1,0 см^3 муравьиной кислоты, перемешивают и помещают в делительную воронку объемом 250 см^3. Оксатиапипролин экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 20 см^3 каждая, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлористый метилен) собирают через слой безводного сульфата натрия, обмывают осушитель 5 см^3 хлористого метилена, элюаты объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С.

Остатки кислоты отдувают током холодного воздуха.

Сухой остаток растворяют методом последовательного разведения в 250 см^3 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле. Для этого сухой остаток растворяют в 5 см^3 0,1 % раствора муравьиной кислоты в

[2] Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов, ГОСТ 31861; ГОСТ 17.4.3.01; ГОСТ 28168; ГОСТ 26832; ГОСТ 34306; ГОСТ 1723; ГОСТ 34298; ГОСТ Р 32876; ГОСТ 32786; ГОСТ 32101.

ацетонитриле, отбирают 0,1 $см^3$ экстракта, переносят в виалу объемом 20 $см^3$, прибавляют туда же 4,9 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле и перемешивают. Пробу переносят в виалу объемом 2 $см^3$ для автоматического дозатора проб и 10 $мм^3$ вводят в хроматограф.

10.2. Почва

10.2.1. Экстракция.

При экстракции в каждую банку с пробой и растворителем помещается по 3 стальных шарика для экстракции, которые перед центрифугированием удаляют.

Образец почвы массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 $см^3$, прибавляют 5 $см^3$ дистиллированной воды, 50 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 5 минут на аппарат для встряхивания проб. Затем пробу центрифугируют 5 минут при скорости 4 000 оборотов в минуту. Супернатант фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в концентратор объемом 250 $см^3$. Экстракцию повторяют еще раз, используя 50 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле и помещая пробы на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 5 минут на аппарат для встряхивания проб. Пробы центрифугируют в течение 5 минут при скорости 4 000 оборотов в минуту. Экстракты фильтруют, объединяют в концентраторе объемом 250 $см^3$. К экстракту в концентраторе прибавляют 5 $см^3$ дистиллированной воды и упаривают его до водного остатка (~4—5 $см^3$) на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С.

10.2.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей.

К водному остатку в концентраторе, полученному по п. 10.1.1, прибавляют 100 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$. Концентратор обмывают 30 $см^3$ хлористого метилена, переносят смыв в ту же делительную воронку и встряхивают ее в течение 2 минут. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлористый метилен) собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 $см^3$. Экстракцию повторяют еще двумя порциями хлористого метилена объемом по 30 $см^3$ каждая, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 минуты. Нижний слой (хлористый метилен) собирают через слой безводного сульфата натрия, обмывают осушитель 10 $см^3$ хлористого метилена, элюаты объединяют в концентраторе объемом 250 $см^3$ и упаривают до-

суха на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С.

Сухой остаток растворяют методом последовательного разбавления в 50 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле. Для этого сухой остаток растворяют в 5 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле, отбирают 1 $см^3$ экстракта, переносят в виалу объемом 20 $см^3$, прибавляют туда же 9 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле и перемешивают. Пробу переносят в виалу объемом 2 $см^3$ для автоматического дозатора проб и 10 $мм^3$ вводят в хроматограф.

10.3. Клубни картофеля

10.3.1. Экстракция.

Образец измельченных клубней картофеля массой 10 г помещают в прочный фарфоровый стакан объемом 600 $см^3$, прибавляют 50 $см^3$ раствора 0,1 % муравьиной кислоты в ацетонитриле и перемешивают 1 минуту с помощью погружного миксера. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 $см^3$ через фильтр низкой плотности. Экстракцию повторяют еще одной порцией объемом 50 $см^3$ раствора 0,1 % муравьиной кислоты в ацетонитриле в тех же условиях. Экстракты фильтруют и объединяют в концентраторе объемом 250 $см^3$. К экстракту в концентраторе прибавляют 5 $см^3$ дистиллированной воды и упаривают его до водного остатка (~ 4—5 $см^3$) на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С.

Далее проводят очистку экстракта как указано в п. 10.2.2.

Сухой остаток растворяют методом последовательного разбавления в 50 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле. Для этого сухой остаток растворяют в 5 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле, отбирают 1 $см^3$ экстракта, переносят в виалу объемом 20 $см^3$, прибавляют туда же 9 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле и перемешивают. Пробу переносят в виалу объемом 2 $см^3$ для автоматического дозатора проб и 10 $мм^3$ вводят в хроматограф.

10.4. Плоды томата и ягоды винограда

10.4.1. Экстракция и очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей.

Образец измельченных плодов томата или ягод винограда массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют 50 $см^3$ раствора 0,1 % муравьиной кислоты в ацетонитриле и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 5 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в делительную воронку объемом 250 $см^3$ через фильтр низкой плотности. Экс-

тракцию повторяют еще одной порцией объемом 50 см^3 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле в тех же условиях. Экстракты фильтруют и объединяют в делительной воронке объемом 250 см^3.

К ацетонитрильному экстракту в делительной воронке прибавляют 30 см^3 гексана и интенсивно встряхивают делительную воронку 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой сливают в химический стакан объемом 250 см^3, верхний слой (гексановый) отбрасывают. Ацетонитрильный экстракт возвращают в делительную воронку и промывают еще одной порцией гексана объемом 30 см^3 в тех же условиях. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой собирают в концентратор объемом 250 см^3.

К ацетонитрильному экстракту в концентраторе прибавляют 5 см^3 дистиллированной воды и упаривают его до водного остатка (~ 4—5 см^3) на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С.

Далее проводят очистку экстракта как указано в п. 10.2.2.

Сухой остаток растворяют методом последовательного разбавления в 50 см^3 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле. Для этого сухой остаток растворяют в 5 см^3 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле, отбирают 1 см^3 экстракта, переносят в виалу объемом 20 см^3, прибавляют туда же 9 см^3 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле и перемешивают. Пробу переносят в виалу объемом 2 см^3 для автоматического дозатора проб и 10 мм^3 вводят в хроматограф.

10.5. Томатный сок

10.5.1. Экстракция и очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей.

Образец томатного сока массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, прибавляют 100 см^3 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 5 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в делительную воронку объемом 250 см^3 через фильтр низкой плотности.

К ацетонитрильному экстракту в делительной воронке прибавляют 30 см^3 гексана и интенсивно встряхивают делительную воронку 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой сливают в химический стакан объемом 250 см^3, верхний слой (гексановый) отбрасывают. Ацетонитрильный экстракт возвращают в делительную воронку и промывают еще одной порцией гексана объемом 30 см^3 в тех же условиях. После полного разделения

фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой собирают в концентратор объемом 250 $см^3$.

К ацетонитрильному экстракту в концентраторе прибавляют 5 $см^3$ дистиллированной воды и упаривают его до водного остатка (~ 4—5 $см^3$) на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С.

Далее проводят очистку экстракта как указано в п. 10.2.2.

Сухой остаток растворяют методом последовательного разбавления в 50 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле. Для этого сухой остаток растворяют в 5 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле, отбирают 1 $см^3$ экстракта, переносят в виалу объемом 20 $см^3$, прибавляют туда же 9 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле и перемешивают. Пробу переносят в виалу объемом 2 $см^3$ для автоматического дозатора проб и 10 $мм^3$ вводят в хроматограф.

10.6. Виноградный сок

10.6.1. Экстракция и очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей.

Образец виноградного сока массой 10 г помещают в делительную воронку объемом 250 $см^3$, прибавляют 20 $см^3$ насыщенного раствора хлорида натрия и перемешивают. Оксатиапипролин экстрагируют тремя порциями 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле объемом по 50 $см^3$, 30 $см^3$ и 30 $см^3$, встряхивая каждый раз делительную воронку 2 минуты. Каждый раз после разделения фаз в делительной воронке верхний ацетонитрильный слой с небольшим количеством эмульсии объединяют в плоскодонной колбе объемом 250 $см^3$. Затем объединенный экстракт переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$, после разделения фаз в делительной воронке нижний водный слой отбрасывают.

К ацетонитрильному экстракту в делительной воронке прибавляют 30 $см^3$ гексана и интенсивно встряхивают делительную воронку 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке отбрасывают выделившуюся воду (нижний слой), средний ацетонитрильный слой сливают в химический стакан объемом 250 $см^3$, верхний гексановый слой отбрасывают. Ацетонитрильный экстракт возвращают в делительную воронку и промывают еще одной порцией гексана объемом 30 $см^3$ в тех же условиях. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой собирают в концентратор объемом 250 $см^3$.

К ацетонитрильному экстракту в концентраторе прибавляют 5 $см^3$ дистиллированной воды и упаривают его до водного остатка (~ 4—5 $см^3$) на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С.

Далее проводят очистку экстракта как указано в п. 10.2.2.

Сухой остаток растворяют методом последовательного разбавления в 50 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле. Для этого сухой остаток растворяют в 5 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле, отбирают 1 $см^3$ экстракта, переносят в виалу объемом 20 $см^3$, прибавляют туда же 9 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле и перемешивают. Пробу переносят в виалу объемом 2 $см^3$ для автоматического дозатора проб и 10 $мм^3$ вводят в хроматограф.

10.7. Лук-репка

10.7.1. Экстракция.

Образец измельченного лука-репки массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют 50 $см^3$ 1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 5 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 $см^3$ через фильтр низкой плотности. Экстракцию повторяют еще двумя порциями по 30 $см^3$ каждая 1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле, каждая в тех же условиях. Экстракты фильтруют и объединяют в концентраторе объемом 250 $см^3$.

К ацетонитрильному экстракту в концентраторе прибавляют 5 $см^3$ дистиллированной воды и упаривают его до водного остатка (~ 4—5 $см^3$) на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С.

10.7.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей.

К водному остатку в концентраторе прибавляют 100 $см^3$ дистиллированной воды, 10 $см^3$ насыщенного раствора хлорида натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$. Концентратор обмывают 30 $см^3$ хлористого метилена, переносят смыв в ту же делительную воронку и встряхивают ее в течение 2 минут. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлористый метилен) собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 $см^3$. Экстракцию повторяют еще двумя порциями хлористого метилена объемом по 30 $см^3$ каждая, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 минуты. Нижний слой (хлористый метилен) собирают через слой безводного сульфата натрия, обмывают осушитель 10 $см^3$ хлористого метилена, элюаты объединяют в концентраторе объемом 250 $см^3$ и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С.

Сухой остаток растворяют методом последовательного разбавления в 50 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле. Для этого сухой остаток растворяют в 5 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле, отбирают 1 $см^3$ экстракта, переносят в виалу объемом 20 $см^3$, прибавляют туда же 9 $см^3$ 0,1 % раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле и перемешивают. Пробу переносят в виалу объемом 2 $см^3$ для автоматического дозатора проб и 10 $мм^3$ вводят в хроматограф.

10.8. Хроматографические и масс-спектрометрические условия

Система высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектором, включающая:

– модульный жидкостной хроматограф, состоящий из градиентного насоса на два растворителя, позволяющий регулировать поток элюента от 0,001 до 5,0 $см^3$/мин и создавать давление от 0 до 600 бар; вакуумного дегазатора; термостата колонок с двумя независимо нагреваемыми зонами с диапазоном температур от 10 до 80 °С; с возможностью использования автоматического дозатора проб с использованием виал объемом 2 $см^3$. ВЭЖХ система соединена с тандемным масс-спектрометрическим детектором типа тройная квадруполь с двумя высокопроизводительными турбомолекулярными насосами, позволяющим регистрировать отдельные ионы с заданными массами от 5 до 3000 а.е.м.;

– компьютерную систему обработки данных, контролирующую работу всего прибора, обеспечивающую сбор и хранение всех масс-хроматограмм в процессе проведения хромато-масс-спектрометрического анализа, обеспечивающую обработку результатов измерений, вывод и расчет масс-хроматограмм и количественный анализ.

10.8.1. Условия хроматографирования.

Колонка хроматографическая стальная, длиной 100 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, зернением 3,5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18.

Предколонка хроматографическая стальная, длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18.

Температура колонки: 40 °С.

Подвижная фаза: А – 0,05%-й водный раствор муравьиной кислоты, В – 0,01%-й раствор муравьиной кислоты в метаноле (% по объему) в градиентном режиме со скоростью потока 0,6 $см^3$/мин.

Таблица 3

Градиентный режим потока элюента при определении оксатиапипролина

Время (минуты)	A: 0,05%-й водный раствор муравьиной кислоты	B: 0,01%-й раствор муравьиной кислоты в метаноле
0	70	30
4	40	60
5	30	70
10	20	80
10,2	1	99
14	1	99
15	70	30
18	70	30

Для направления потока в слив до и после десорбции оксатиапипролина используется шестипортовый переключающий кран с электроприводом, входящий в состав системы. Режим переключения шестипортового крана: с 0 до 8 минуты – в слив; с 8 до 13 минуты – в источник масс-детектора; с 13 до 18 минуты – в слив.

Объем вводимой пробы: 10 мм^3.

10.8.2. Условия масс-спектрометрирования.

Время подачи элюента во время анализа: 8—13 минут.

Газ-осушитель – азот с температурой 320 °С, расход 10 м^3/мин.

Расход газа периферийного слоя: 11 м^3/мин с температурой 400 °С.

Давление в распылителе: 30 psi.

Напряжение ионизации: 3500 В.

Источник ионов – электроспрей.

Режим ионизации – положительный.

Режим сканирования – мониторинг множественных реакций (MRM).

Детектируемые переходы:

Оксатиапипролин: 540→500 – количественный переход, энергия соударения – 35 В; 540→167 – качественный переход, энергия соударения – 38 В. Энергия фрагментации 130 В, время сканирования 50 мс, напряжение на ускорителе ячейки 5 В.

Образцы, дающие пики больше, чем стандартные растворы оксатиапипролина с концентрацией 0,025 мкг/см^3, соответственно разбавляют.

XI. Обработка результатов анализа

11.1. Для обработки результатов хроматографического анализа используется компьютерное программное обеспечение химического анализа, которое входит в хроматографическую систему.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание оксатиапипролина в пробах рассчитывают по формуле, без учета полноты извлечения вещества из проб:

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

X – содержание оксатиапипролина в пробе, мг/дм^3 или мг/кг;

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

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

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

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

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

P – содержание оксатиапипролина в аналитическом стандарте, %.

XII. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

$$\frac{2\left|X_1 - X_2\right| \cdot 100}{X_1 + X_2} \leq r \text{, где} \qquad (1)$$

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.

XIII. Оформление результатов

13.1. 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), %.

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

– при определении остаточного количества оксатиапипролина в почве, клубнях картофеля, луке-репке, плодах томата и томатном соке, ягодах винограда и виноградном соке содержание вещества в пробе менее 0,01 мг/кг;

Примечание: 0,01 мг/кг – предел обнаружения определяемой концентрации оксатиапипро-лина в почве, клубнях картофеля, луке-репке, плодах томата и томатном соке, ягодах винограда и виноградном соке;

– при определении остаточного количества оксатиапипролина в воде содержание вещества в пробе менее 0,005 мг/дм^3;

Примечание: 0,005 мг/дм^3 – предел обнаружения определяемой концентрации оксатиапипролина в воде.

XIV. Контроль качества результатов измерений

14.1. Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений, а также контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6.

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 двух образцов концентраций для градуировки, содержание оксатиапипролина в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,0014 до 0,025 мкг/см^3.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемых для контроля градуировочных растворов сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq 20 \text{, где}$$

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

C – известная концентрация градуировочного раствора оксатиапипролина в 0,1 % растворе муравьиной кислоты в ацетонитриле, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

20 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 20 %, 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 оксатиапипролина, предусмотренных настоящими МУК. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново, согласно п. 8.3.

14.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 12) 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:

$$|K_к| \leq K, \quad (2)$$

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.

14.3. 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):

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

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

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

Приложение
к МУК 4.1.3562—19

Полнота извлечения оксатиапипролина из воды, почвы, клубней картофеля, лука-репки, плодов томата, томатного сока, ягод винограда и виноградного сока (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено оксатиапипролина, мг/кг (мг/дм^3)	Обнаружено оксатиапипролина, мг/кг (мг/дм^3)	Полнота определения, %
Вода	0,005	0,00503 ± 0,0002	100,5
	0,010	0,01009 ± 0,0010	100,9
	0,020	0,02504 ± 0,0014	100,1
	0,050	0,04947 ± 0,0023	98,9
Почва	0,01	0,0100 ± 0,0004	99,6
	0,02	0,0187 ± 0,0004	93,5
	0,05	0,0464 ± 0,0027	92,9
	0,10	0,1027 ± 0,0015	102,7
Клубни картофеля	0,01	0,0106 ± 0,0003	105,9
	0,02	0,0200 ± 0,0008	99,8
	0,05	0,0493 ± 0,0044	98,5
	0,10	0,0906 ± 0,0043	90,6
Лук-репка	0,01	0,0085 ± 0,0004	84,5
	0,02	0,0175 ± 0,0011	87,7
	0,05	0,0443 ± 0,0020	88,7
	0,10	0,0802 ± 0,0007	80,2
Плоды томата	0,01	0,0096 ± 0,0007	95,8
	0,02	0,0163 ± 0,0011	81,6
	0,05	0,0418 ± 0,0023	83,6
	0,10	0,0883 ± 0,0075	88,3
Томатный сок	0,01	0,0096 ± 0,0004	96,3
	0,02	0,0179 ± 0,0006	89,4
	0,05	0,0464 ± 0,0029	92,7
	0,10	0,0967 ± 0,0023	96,7
Ягоды винограда	0,01	0,0096 ± 0,0008	96,3
	0,02	0,0197 ± 0,0005	98,6
	0,05	0,0498 ± 0,0045	99,6
	0,10	0,0953 ± 0,0060	95,3
Виноградный сок	0,01	0,0087 ± 0,0006	86,5
	0,02	0,0190 ± 0,0010	95,1
	0,05	0,0486 ± 0,0045	97,2
	0,10	0,0910 ± 0,0039	91,0

Нормативные и методические документы

1. ГН 1.2.3539—18 «Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень)».

2. ГН 2.2.5.3532—18 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

3. Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов.

4. ГОСТ Р 8.563 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений».

5. ГОСТ ISO/IEC 17025 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий».

6. ГОСТ Р ИСО 5725-1-6 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Части 1—6».

7. РМГ 76 «Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

8. РМГ 61 «Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки».

9. ГОСТ 12.1.007 «Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности».

10. ГОСТ 12.1.019 «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты».

11. ГОСТ 12.1.004 «Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования».

12. ГОСТ 12.4.009 «Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание».

13. ГОСТ 12.0.004 «Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения».

14. ГОСТ Р 53228 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

15. ГОСТ 1770 «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия».

16. ГОСТ 29227 «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования».

17. ГОСТ 25336 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

18 ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия».

19. ГОСТ 6709 «Вода дистиллированная. Технические условия».

20. ГОСТ 5556 «Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия».

21. ГОСТ 9293 «Азот газообразный и жидкий. Технические условия».

22. ГОСТ 6995 «Реактивы. Метанол-яд. Технические условия».

23. ГОСТ 20490 «Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия».

24. ГОСТ 5848 «Реактивы. Кислота муравьиная. Технические условия».

25. ГОСТ 4166 «Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия».

26. ГОСТ 4233 «Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия».

27. ГОСТ 4201 «Реактивы. Натрий углекислый кислый. Технические условия».

28. ГОСТ 31861 «Вода. Общие требования к отбору проб».

29. ГОСТ 17.4.3.01 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб».

30. ГОСТ 28168 «Почвы. Отбор проб».

31. ГОСТ 7176 «Картофель продовольственный. Технические условия».

32. ГОСТ 26832 «Картофель свежий для переработки на продукты питания. Технические условия».

33. ГОСТ 34306 «Лук репчатый свежий. Технические условия».

34. ГОСТ 1723 «Лук репчатый свежий заготовляемый и поставляемый. Технические условия».

35. ГОСТ 34298 «Томаты свежие. Технические условия».

36. ГОСТ Р 32876 «Продукция соковая. Сок томатный. Технические условия».

37. ГОСТ 32786 «Виноград свежий столовый. Технические условия».

38. ГОСТ 32101 «Консервы. Продукция соковая. Соки фруктовые прямого отжима. Общие технические условия».

Определение остаточных количеств оксатиапипролина в воде, почве, клубнях картофеля, луке-репке, плодах томата и томатном соке, ягодах винограда и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания
МУК 4.1.3562—19

Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 30.12.19

Формат 60x88/16 Печ. л. 2,0

Тираж 100 экз. Заказ 35

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
Федеральным центром гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 633-86-59

gost.e-ecolog.ru