Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств фосэтил алюминия в капусте и плодах арбуза методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3560—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 фосэтил алюминия в капусте и плодах арбуза методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3560—19

ББК 51.23
О-62

О-62 **Определение** остаточных количеств фосэтил алюминия в капусте и плодах арбуза методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2019.—20 с.

ISBN 978–5–7508–1718–4

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, А. В. Калинин, О. И. Рыбакова, Е. Ю. Панов, 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

Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 30.12.19

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25

Тираж 100 экз. Заказ 33

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

© 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 фосэтил алюминия в капусте и плодах арбуза методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3560—19

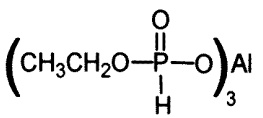
I. Общие положения и область применения

1.1. Настоящие методические указания (далее – МУК) устанавливают порядок применения метода газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств фосэтил алюминия в капусте в диапазоне 5,0—50,0 мг/кг и плодах арбуза в диапазоне 10,0—100,0 мг/кг.

1.2. Физико-химические свойства фосэтил алюминия.

Название действующего вещества по ИЮПАК: этилгидрофосфонат алюминия.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_6H_{18}AlO_9P_3$.

Молекулярная масса: 354,1.

Химически чистый фосэтил алюминия представляет собой бесцветный порошок.

Давление паров (при 25 °С): < 0,013 мПа.

Температура плавления: > 200 °С.

Коэффициент распределения н-октанол–вода: $K_{ow}\log P_{ow} = 2,7$.

Растворимость (г/дм^3, при 20 °С): вода – 120; метанол – 920; ацетон – 13; этилацетат – 5; ацетонитрил – 5; н-гексан – 5.

Фосэтил алюминия гидролизуется в сильно кислых или щелочных условиях (DT_{50} = 5 дней при pH 3 и 13,4 дня при pH 13).

В биологически активных почвах в аэробных и анаэробных условиях фосэтил алюминия быстро разлагается со средним значением DT_{50} от 20 минут до 1,5 часа.

1.3. *Краткая токсикологическая характеристика*: фосэтил алюминия относится к веществам, малоопасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг), но к умеренно опасным веществам острой ингаляционной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 5 100 мг/м^3 воздуха). $ЛД_{50}$ для рыб более 100 мг/дм^3 (экспозиция 96 часов). Вещество не токсично для птиц, пчел и дождевых червей.

Область применения: фосэтил алюминия – системный фунгицид защитного и искореняющего действия. Высокоэффективен против возбудителей болезней плодовых, овощных и декоративных культур и виноградной лозы, вызываемых грибами из класса *Phycomycetes*. Вещество ингибирует прорастание спор или подавляет развитие мицелия и споруляцию. Проявляет активность против некоторых бактериальных патогенов растений.

1.4. Методические указания 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 использованы 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 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 фосэтил алюминия

Анализируемый объект	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, %
Кочаны капусты	5,0—50,0 вкл.	50	10	28	39
Плоды арбуза	10,0—100,0 вкл.	50	6	17	23

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для фосэтил алюминия

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, S, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Кочаны капусты	5,0	5,0—50,0	80,7	8,8	3,3
Плоды арбуза	10,0	10,0—100,0	74,7	4,7	1,6

III. Метод измерения

3.1. Метод основан на определении фосэтил алюминия методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием термоионного детектора после его экстракции из образцов водным раствором соляной кислоты и последующего получения его метилового производного.

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.

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, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770
Микрошприц объемом 10 $мм^3$ со шкалой деления 0,1 $мм^3$ и погрешностью измерения вытесняемого объема ± 1,0 %	
Пипетки мерные объемом 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 $см^3$	ГОСТ 29227
Пробирки мерные объемом 10 $см^3$, со шлифом 14/23 и стеклянными пробками	ГОСТ 1770
Хроматографическая система, включающая: – хроматограф газовый с термоионным детектором (ТИД), снабженный приспособлениями для капиллярной колонки и системой автоматического ввода проб; – 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 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

Фосэтил алюминия, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 97,4 %	
Азот, осч	ГОСТ 9293
Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости)	ГОСТ 6709
Гелий очищенный марки «А»	
Калий гидроокись, чда	ГОСТ 24363

Калий марганцовокислый, чда	ГОСТ 20490
Кальций хлористый, ч	
Карбамид (мочевина), чда	ГОСТ 6691
Кислота серная, хч	ГОСТ 4204
Кислота соляная, хч	ГОСТ 3118
Метиламина гидрохлорид, ч, CAS 593-51-1	
Натрий азотисто-кислый, чда	ГОСТ 4197
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233
Спирт изопропиловый, ч	ГОСТ 9805
Эфир метил-трет-бутиловый (МТБЭ), чда	

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

4.3. Вспомогательные устройства, материалы

Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147
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, 1 000 и 4 000 $см^3$ ТС	
Колба с тубусом с взаимозаменяемыми конусами (Бунзена)	ГОСТ 25336
Колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла, с внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, с неподвижной фазой, содержащей 14 % цианопропилфенила и 86 % метилполисилоксана, и толщиной пленки 0,25 мкм	

Миксер ручной погружной, мощностью 260 Ватт и с максимальной скоростью вращения от 2 000 до 12 500 об./мин	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336
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	
Палочки стеклянные	
Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—2 000 $см^3$	ГОСТ 25336
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	
Холодильник спиралевидный с внутренним охлаждением, обратимый	ГОСТ 25336
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 $см^3$	

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 газовый хроматограф.

5.2. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожароту-

шения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать гигиенических нормативов[1].

VI. Требования к квалификации операторов

6.1. Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы на газовом хроматографе, 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 газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

VIII. Подготовка к определению

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, проверка хроматографического поведения вещества, установление градуировочной характеристики.

8.1. Подготовка органических растворителей

8.1.1. Очистка метил-трет-бутилового эфира

Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), 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 МТБЭ сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей.

МТБЭ перегоняют при температуре 55,2 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 55,2 °С, отбрасывают.

---

[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».

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.

8.2. Приготовление растворов для проведения анализа

8.2.1. Приготовление рабочих растворов

8.2.1.1. *Приготовление 1%-го водного раствора соляной кислоты.*

Раствор готовят из химически чистой концентрированной соляной кислоты с плотностью 1,18 путем разведения 23,6 $см^3$ кислоты бидистиллированной водой в мерной колбе объемом 1 000 $см^3$.

8.2.1.2. *Приготовление смеси изопропилового спирта с 1%-м раствором соляной кислоты.*

Раствор готовят в конической колбе объемом 100 $см^3$, смешивая 90 $см^3$ изопропилового спирта и 10 $см^3$ 1 %-го водного раствора соляной кислоты (соотношение 9 : 1 по объему).

8.2.1.3. *Приготовление 40%-го раствора гидроокиси калия.*

В мерную колбу объемом 100 $см^3$, куда предварительно наливают около 40 $см^3$ дистиллированной воды, переносят 40 г гидроокиси калия. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора следует соблюдать осторожность и работать под тягой).

8.2.1.4. *Получение N-нитрозо-N-метилмочевины.*

В случае синтеза нитрозометилмочевины следует соблюдать осторожность и обязательно работать под тягой.

В круглодонную колбу на шлифе вместимостью 1 000 $см^3$, снабженную спиралевидным холодильником с внутренним охлаждением, помещают 80 г метиламина гидрохлорида и 300 г мочевины, растворяют содержимое в 400 $см^3$ дистиллированной воды и нагревают 3 часа с обратным холодильником. После этого добавляют в раствор 110 г натрия азотисто-кислого, охлаждают в бане со льдом до –10 °С и медленно при перемешивании добавляют в смесь 600 г льда и 60 $см^3$ концентрированной серной кислоты, помещенной в стакан вместимостью 2 000 $см^3$, охлаждаемый снаружи смесью льда с поваренной солью. Выпавшее нитрозосоединение немедленно отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо отсасывают под вакуумом и промывают на фильтре ледяной дистиллированной водой.

Примечание. Нитрозометилмочевину хранят в темной склянке в холодильнике, т. к. под действием света и тепла она может взорваться.

Продукт без дальнейшей очистки может быть использован для получения диазометана.

8.2.1.5. *Получение раствора диазометана (метилирующей смеси).*

Примечание. Диазометан взрывоопасен и очень ядовит. При получении раствора диазометана, а также при работе с этим раствором необходимо соблюдать осторожность и обязательно работать под тягой.

В коническую колбу на 100 $см^3$ вносят 20 $см^3$ 40%-го раствора гидроокиси калия и 50 $см^3$ МТБЭ, колбу помещают в баню со льдом и охлаждают до температуры 2—5 °С. Затем, постоянно встряхивая колбу, небольшими порциями прибавляют 5 г нитрозометилмочевины. Через 10 минут после внесения последней порции сливают эфирный раствор диазометана и сушат его 3 часа над небольшим количеством твердого гидроксида калия.

Полученный раствор диазометана годен в течение 5 суток при хранении в морозильной камере в неплотно закрытом сосуде.

8.2.2. Приготовление градуировочных растворов

8.2.2.1. *Стандартный раствор № 1 с концентрацией фосэтил алюминия 1,0 мг/$см^3$.*

Взвешивают 50 мг фосэтил алюминия в мерной колбе объемом 50 $см^3$. Навеску растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике в течение 120 суток.

8.2.2.2. *Стандартный раствор № 2 с концентрацией фосэтил алюминия 100,0 мкг/$см^3$.*

Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 10 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 100 $см^3$ и доводят объем до метки смесью изопропилового спирта с 1 % раствором соляной кислоты (соотношение 9 : 1 по объему). Стандартный раствор № 2 используют для приготовления градуировочных растворов метилового производного фосэтил алюминия и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике в течение 1 месяца.

8.2.2.3. *Приготовление градуировочных растворов метилового производного фосэтил алюминия.*

Градуировочные растворы метилового производного фосэтил алюминия используют для построения градуировочного графика. Растворы готовят непосредственно перед использованием.

8.2.2.3.1. *Стандартный раствор № 3 с концентрацией метилового производного фосэтил алюминия 5,0 мкг/см^3.*

Примечание. Процесс метилирования необходимо выполнять под тягой.

В концентратор объемом 50 см^3 помещают 2,5 см^3 стандартного раствора № 2, добавляют 7 см^3 метилирующей смеси (п. 8.2.1.5), закрывают концентратор пробкой и перемешивают его содержимое. Выдерживают в течение 15 минут, периодически перемешивая содержимое концентратора. По истечении времени к смеси в концентраторе приливают 1 см^3 изопропилового спирта и выпаривают содержимое на роторном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С до объема 2—3 см^3. Раствор метилового производного фосэтил алюминия переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Концентратор обмывают тремя порциями по 10 см^3 изопропилового спирта, которые также переносят в мерную колбу. Объем раствора в колбе доводят до метки изопропиловым спиртом, перемешивают и получают градуировочный раствор № 3 с концентрацией 5,0 мкг/см^3 (по фосэтил алюминия). Раствор стабилен при хранении в морозильной камере холодильника в течение двух недель.

8.2.2.3.2. *Стандартный раствор № 4 с концентрацией метилового производного фосэтил алюминия 2,5 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3, доводят объем до метки изопропиловым спиртом и получают градуировочный раствор № 4 с концентрацией 2,5 мкг/см^3 (по фосэтил алюминия). Стандартный раствор № 4 используется для установления градуировочной характеристики и хранится в морозильной камере в течение недели.

8.2.2.3.3. *Стандартный раствор № 5 с концентрацией метилового производного фосэтил алюминия 1,0 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 2 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3, доводят объем до метки изопропиловым спиртом и получают градуировочный раствор № 5 с концентрацией 1,0 мкг/см^3 (по фосэтил алюминия). Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики и хранится в морозильной камере в течение 1 недели.

8.2.2.3.4. *Стандартный раствор № 6 с концентрацией метилового производного фосэтил алюминия 0,5 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № 5 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3, доводят объем до метки изопропиловым спиртом и получают градуировочный раствор № 6 с концентрацией 0,5 мкг/см^3 (по фосэтил алюминия). Стандартный раствор № 6 использу-

ется для установления градуировочной характеристики и хранится в морозильной камере в течение 1 недели.

8.2.2.3.5. *Стандартный раствор № 7 с концентрацией метилового производного фосэтил алюминия 0,25 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № 6 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3, доводят объем до метки изопропиловым спиртом и получают градуировочный раствор № 7 с концентрацией 0,25 мкг/см^3 (по фосэтил алюминия). Стандартный раствор № 7 используется для установления градуировочной характеристики и хранится в морозильной камере в течение 1 недели.

8.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации фосэтил алюминия (метилового производного) в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 0,25; 0,5; 1,0; 2,5 мкг/см^3.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования, указанных в п. 10.2. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

IX. Отбор проб и хранение

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

Пробы плодов арбуза и кочанов капусты хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре (4 ± 2) °С не более суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильной камере при температуре не выше –18 °С до 2 лет.

X. Выполнение определения

10.1. Плоды арбуза и кочаны капусты

10.1.1. *Экстракция*

Образец измельченных плодов арбуза или сегментов кочанов капусты массой 50 г помещают в стеклянный стакан объемом 500 см^3, прибавляют 50 см^3 1%-го водного раствора соляной кислоты и экстрагируют 1 минуту с помощью погружного миксера. В случае исследования

[2] «Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» № 82051-79 от 21.08.1979; ГОСТ 7177; ГОСТ Р 51809; ГОСТ 1724.

капусты полученную суспензию переносят в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 $см^3$ и центрифугируют в течение 15 минут при скорости 4 000 оборотов в минуту.

Далее экстракт фильтруют через вату в мерный цилиндр объемом 100 $см^3$ и доводят объем экстракта до 100 $см^3$ 1%-м водным раствором соляной кислоты. Отбирают пипеткой 5 $см^3$ экстракта, помещают в мерный цилиндр объемом 50 $см^3$ и доводят объем до 50 $см^3$ изопропиловым спиртом. Полученный раствор фильтруют в коническую колбу объемом 50 $см^3$ через бумажный фильтр низкой плотности. Отбирают из колбы пипеткой 10 $см^3$ раствора, помещают в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают до объема 1—2 $см^3$ на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С.

10.1.2. *Метилирование (получение метилового производного фосэтил алюминия).*

Примечание. Процесс метилирования необходимо выполнять под тягой.

К остатку в концентраторе, полученному по п. 10.1.1, приливают метилирующей смеси (п. 8.2.1.5) столько, чтобы получить стабильно желтый цвет раствора (4—10 $см^3$). Концентратор плотно закрывают пробкой, перемешивают и оставляют на 15 минут, периодически перемешивая содержимое. По истечении времени в концентратор добавляют 1 $см^3$ изопропилового спирта и выпаривают до объема 2—3 $см^3$ на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Остаток в концентраторе переносят в мерную пробирку объемом 10 $см^3$. Исходный концентратор дважды обмывают 1 $см^3$ изопропилового спирта, который также переносят в пробирку. Объем раствора в пробирке доводят изопропиловым спиртом до объема 8 $см^3$ при анализе плодов арбуза или до объема 4 $см^3$ в случае анализа капусты.

В испаритель хроматографа вводят 1 $мм^3$ полученного раствора и хроматографируют.

10.2. Условия хроматографирования

Хроматографическая система, включающая:

– хроматограф газовый с термоионным детектором (ТИД), 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 14 % цианопропилфенила и 86 % метилполисилоксана, и толщиной пленки 0,25 мкм.

Температура детектора – 320 °С, поток поддува в детектор (азот) – 25,0 $см^3$/мин.

Расход водорода – 12,5 $см^3$/мин, расход воздуха – 200 $см^3$/мин.

Температура испарителя – 230 °С, газ-носитель – гелий, режим без деления потока (сплитлесс), начало сброса пробы – 1 мин, расход сбросной – 40 $см^3$/мин, длительность сброса – 2 мин, расход во время анализа – 20 $см^3$/мин.

Температура колонки: градиентный нагрев колонки с 80 °С (выдержка 3,5 мин) по 15 град./мин до 140 °С, давление газа-носителя (гелий) – 80 кПа, поток колонки 0,8 $см^3$/мин, средняя скорость 23 $см^3$/с.

Объем вводимой пробы: 1 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 0,25—2,5 нг.

Время анализа 11 мин.

Образцы, дающие пики больше, чем стандартный раствор метилового производного фосэтил алюминия с концентрацией 2,5 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 фосэтил алюминия 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 фосэтил алюминия в пробе, мг/кг;

$S_{ст}$ – 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 фосэтил алюминия в аналитическом стандарте, %.

XII. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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), %.

В случае, если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

– при определении остаточного количества фосэтил алюминия в капусте содержание вещества в пробе менее 5,0 мг/кг;

Примечание: 5,0 мг/кг – предел обнаружения определяемой концентрации фосэтил алюминия в капусте;

– при определении остаточного количества фосэтил алюминия в плодах арбуза содержание вещества в пробе менее 10,0 мг/кг;

Примечание: 10,0 мг/кг – предел обнаружения определяемой концентрации фосэтил алюминия в плодах арбуза.

XIV. 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.

14.1. 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 двух образцов концентраций для градуировки, содержание метилового производного фосэтил алюминия в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,25 до 2,50 мкг/см^3.

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

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq 10, \text{ где}$$

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

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

10 – погрешность градуировочной характеристики, %.

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 фосэтил алюминия, предусмотренных МВИ. 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;

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

$\overline{X}'$, $\overline{X}$, $C_д$ – 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:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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):

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

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

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

Приложение
к МУК 4.1.3560—19

Полнота извлечения фосэтил алюминия из плодов арбуза и кочанов капусты (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено фосэтил алюминия, мг/кг	Обнаружено фосэтил алюминия, мг/кг	Полнота определения, %
Кочаны капусты	5,0	4,00 ± 0,46	80,0
	10,0	7,99 ± 0,89	79,9
	25,0	21,20 ± 2,66	84,8
	50,0	38,99 ± 3,29	78,0
Плоды арбуза	10,0	7,42 ± 0,39	74,2
	20,0	15,50 ± 1,14	77,5
	50,0	36,78 ± 1,95	73,6
	100,0	73,48 ± 2,29	73,5

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 9147 «Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия».

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

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

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

21. ГОСТ 24363 «Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия».

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

23. ГОСТ 6691 «Реактивы. Карбамид. Технические условия».

24. ГОСТ 4204 «Реактивы. Кислота серная. Технические условия».

25. ГОСТ 3118 «Реактивы. Кислота соляная. Технические условия».

26. ГОСТ 4197 «Реактивы. Натрий азотисто-кислый. Технические условия».

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

28. ГОСТ 9805 «Спирт изопропиловый. Технические условия».

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

30. ГОСТ 7177 «Арбузы продовольственные свежие. Технические условия».

31. ГОСТ Р 51809 «Капуста белокочанная свежая, реализуемая в розничной торговой сети. Технические условия».

32. ГОСТ 1724 «Капуста белокочанная свежая, заготовляемая и поставляемая. Технические условия».

gost.e-ecolog.ru