Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств глифосата в зеленой массе растений, зерне и соломе зерновых колосовых культур, зерне гороха, зерне кукурузы, семенах подсолнечника, рапса, льна, бобах сои, растительном масле, плодах и соке плодовых семечковых и плодовых косточковых, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3513—17

Издание официальное

Москва • 2018

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 глифосата в зеленой массе растений, зерне и соломе зерновых колосовых культур, зерне гороха, зерне кукурузы, семенах подсолнечника, рапса, льна, бобах сои, растительном масле, плодах и соке плодовых семечковых и плодовых косточковых, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3513—17

ББК 51.23
О-60

О-60 **Определение** остаточных количеств глифосата в зеленой массе растений, зерне и соломе зерновых колосовых культур, зерне гороха, зерне кукурузы, семенах подсолнечника, рапса, льна, бобах сои, растительном масле, плодах и соке плодовых семечковых и плодовых косточковых, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2018.—15 с.

ISBN 978–5–7508–1672–9

1. Разработаны сотрудниками ФГБНУ «Всероссийский НИИ защиты растений» (В. И. Долженко, А. С. Комарова, Т. Д. Черменская) и ООО «Инновационный центр защиты растений» (И. А. Цибульская, А. А. Далинова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 24 ноября 2017 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 29 декабря 2017 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 978–5–7508–1672–9

© Роспотребнадзор, 2018

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
29 декабря 2017 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств глифосата в зеленой массе растений, зерне и соломе зерновых колосовых культур, зерне гороха, зерне кукурузы, семенах подсолнечника, рапса, льна, бобах сои, растительном масле, плодах и соке плодовых семечковых и плодовых косточковых, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3513—17

Свидетельство об аттестации методики измерений № 01.5.04.235/01.00043/2016.

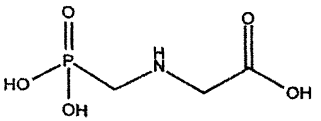
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации глифосата в зеленой массе растений, зерне и соломе зерновых колосовых культур, зерне гороха, зерне кукурузы, семенах подсолнечника, рапса, льна, бобах сои, растительном масле, плодах и соке плодовых семечковых и плодовых косточковых, ягодах и соке винограда в диапазоне концентраций 0,5—10,0 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Глифосат

N-(фосфонометил)-глицин (ИЮПАК).

Структурная формула:



Брутто формула: $C_3H_8NO_5P$.

Молекулярная масса: 169,1.

Бесцветные кристаллы без запаха. Температура плавления: (189,5 ± 0,5) °С. Температура разложения 230 °С. Давление паров 1,31 ? 10^{-2} мПа· (при 25 °С). Коэффициент распределения в системе н-октанол–вода K_{ow} logP < –3,2.

Растворимость в воде: 10,5 г/дм^3 (pH 1,9, 20 °С). Нерастворим в большинстве органических растворителей, таких как ацетон, этанол, ксилен. Глифосат и все его соли нелетучи, не разлагаются фотохимически, и стабильны в водных растворах. Глифосат стабилен к гидролизу при pH 3, 6 и 9 (5—35 °С). pKa 2,34 (20 °С), 5,73 (20 °С), 10,2 (25 °С). Не горюч.

Острая пероральная токсичность для крыс и мышей ($ЛД_{50}$) составляет 5 600 и 11 300 мг/кг соответственно. Ингаляционная токсичность ($ЛС_{50}$) для крыс более 4,98 мг/л воздуха. Малотоксичен для человека, животных, птиц и пчел. Не обладает побочными эффектами.

Область применения. Не селективный системный гербицид. Абсорбируется листьями и быстро перемещается по растению. Не активен при контакте с почвой. Используется для контроля однолетних и многолетних злаковых и широколиственных сорняков. Рекомендован для применения на зерновых, бобовых, масличных культурах, в виноградниках и плодовых садах.

Механизм действия – ингибирование ферментов биосинтеза ароматических кислот, что предотвращает синтез основных ароматических аминокислот, необходимых для биосинтеза белка.

Гигиенические нормативы для глифосата в России: МДУ в плодовых (семечковые, косточковые), овощах, картофеле – 0,3; виноград, ягоды (в том числе дикорастущие) – 0,1; зерно хлебных злаков – 20,0; кукуруза (зерно) – 1,0; соя (сухие бобы) – 20,0; подсолнечник (семена) – 7,0; рапс (зерно) – 10,0; горох (сухой) – 5,0; в масле рапса, подсолнечника, сои – не нормируется.

1. Погрешность измерений

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

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности*) (границы относительной погрешности ($P = 0,95$), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, % ($P = 0,95$)
Зеленая масса	0,5—10,0	23	9	12	25	34
Зерно	0,5—10,0	23	9	12	25	34
Солома	1,25—25,0	23	9	12	25	34
Зерно гороха	0,5—10,0	23	9	12	25	34
Зерно кукурузы	0,5—10,0	23	9	12	25	34
Семена подсолнечника	0,5—10,0	23	9	12	25	34
Семена рапса	0,5—10,0	23	9	12	25	34
Семена льна	0,5—10,0	23	9	12	25	34
Бобы сои	0,5—10,0	23	9	12	25	34
Плоды семечковых (яблоки)	0,05—1,0	25	10	13	28	36
Сок семечковых (сок яблочный)	0,05—1,0	25	10	13	28	36
Плоды косточковых (вишня)	0,05—1,0	25	10	13	28	36
Сок косточковых (сок вишневый)	0,05—1,0	25	10	13	28	36
Ягоды винограда	0,05—1,0	25	10	13	28	36
Сок винограда	0,05—1,0	25	10	13	28	36
Масло растительное	0,5—10,0	23	9	12	25	34

*) соответствует расширенной неопределенности $U_{отн.}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k = 2$

Таблица 2

Полнота извлечения глифосата, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для $n = 20$, $P = 0,95$

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм^3)	Полнота извлечения, %	Стандартное отклонение, S	Доверительный интервал среднего результата, ± %
Зеленая масса	0,5	0,5—10,0	90,7	7,87	3,45
Зерно	0,5	0,5—10,0	84,1	5,87	2,57
Солома	1,25	1,25—25,0	87,0	7,65	3,35
Зерно гороха	0,5	0,5—10,0	87,0	6,67	2,92
Зерно кукурузы	0,5	0,5—10,0	85,2	5,30	2,32
Семена подсолнечника	0,5	0,5—10,0	90,2	5,08	2,23
Семена рапса	0,5	0,5—10,0	90,0	6,28	2,75
Семена льна	0,5	0,5—10,0	85,2	5,31	2,33
Бобы сои	0,5	0,5—10,0	82,3	4,12	1,80
Плоды семечковых (яблоки)	0,05	0,05—1,0	83,6	4,31	1,89
Сок семечковых (сок яблочный)	0,05	0,05—1,0	84,7	5.77	2,53
Плоды косточковых (вишня)	0,05	0,05—1,0	88,9	5,94	2,60
Сок косточковых (сок вишневый)	0,05	0,05—1,0	84,5	3,38	1,48
Ягоды винограда	0,05	0,05—1,0	85,2	7.63	3,34
Сок винограда	0,05	0,05—1,0	83,4	4,60	2,02
Масло растительное	0,5	0,5—10,0	88,8	6,84	3,00

2. Метод измерений

Метод основан на определении глифосата методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием флуоресцентного детектора после извлечения из образцов раствором соляной кислоты и последующей дериватизации.

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

Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с флуоресцентным детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки	
Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 150 г, предел допустимой погрешности 5 мг	
Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 81/210 г, предел допустимой погрешности 0,1/0,3 мг	
Дозаторы пипеточные переменного объема от 10 до 100 мм^3, 100 до 1 000 мм^3	
Колбы мерные на 100, 500 и 1 000 см^3	ГОСТ 23932—90
Пробирки, градуированные с притертыми пробками, объемом 5 см^3	ГОСТ 25336—82
Цилиндры мерные на 50 и 100 см^3	ГОСТ 23932—90

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

3.2. Реактивы

Ацетон, особой чистоты	ТУ 2633-048-7811997
Ацетонитрил для ВЭЖХ	ТУ 2634-002-04715285—12
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная, деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Глифосат с содержанием основного вещества 98,7 %	
Калий фосфорнокислый однозамещенный, хч	ГОСТ 4198—75
Кислота соляная, хч	ГОСТ 3118—77
Натрий тетраборнокислый, 10-водный, чда	ГОСТ 4199—76
9-флуоренилметилхлорформиат, 98 %	
Этилацетат, хч	ГОСТ 22300—76

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

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аналитическая колонка заполненная сорбентом с привитыми бифункциональными полярными группами С18, (250 × 4,6) мм, 5 мкм	

Воздушный испаритель с термостатом	
Мельница зерновая, 20 000 об./мин	
Пробирки полипропиленые центрифужные с крышками объемом 50 $см^3$	
Устройство перемешивающее (50—200 колебаний в минуту)	ТУ 4389-007-44330709—11
Центрифуга со скоростью вращения 4 000 об./мин	

Примечание. Допускается использование вспомогательных устройств и материалов 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 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности 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), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 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 Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением» (утв. Приказом Ростехнадзора от 25.03.2014 № 116). Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы на жидкостном хроматографе, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений.

6. Условия измерений

При выполнении измерений выполняют 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 жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к определению

7.1. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа аналитическую колонку кондиционируют в потоке подвижной фазы (0,5—1,0 $см^3$/мин) до стабилизации нулевой линии.

7.2. Приготовление растворов

7.2.1. *0,1 н раствор соляной кислоты:* 8,1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты помещают в мерную колбу объемом 1 000 $см^3$, содержащую 200 $см^3$ бидистиллированной воды, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.2.2. *0,025 М раствор натрия тетраборнокислого:* 4,88 г натрия тетраборнокислого 10-водного помещают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.2.3. *0,001 М раствор 9-флуоренилметилхлорформиата:* 31,8 мг 9-флуоренилметилхлорформиата помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном.

7.2.4. *0,01 М раствор калия фосфорнокислого однозамещенного:* 1,36 г KH_2PO_4 помещают в мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$, содержащую 200 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.3. Приготовление основного и градуировочных растворов

7.3.1. *Основной раствор с концентрацией 0,5 мг/см³*: точную навеску глифосата (50 ± 0,5 мг) помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

7.3.1.1. *Исходный раствор для градуировки с концентрацией 10 мкг/см³*: в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 2,0 $см^3$ основного раствора и доводят до метки бидистиллированной водой. 2,0 $см^3$ исходного раствора для градуировки переносят в градуированные пробирки вместимостью 5 $см^3$ и проводят дериватизацию по п. 9.3.

7.3.2. *Приготовление градуировочных растворов.* Градуировочные растворы с концентрациями глифосата 0,002; 0,005; 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 мкг/см^3 готовят методом последовательного разбавления по объему, используя 0,025 М раствор натрия тетраборнокислого.

7.3.2.1. *Раствор № 1 с концентрацией 1,0 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 вносят 1,0 см^3 исходного раствора для градуировки и доводят до метки 0,025 М раствором натрия тетраборнокислого.

7.3.2.2. *Раствор № 2 с концентрацией 0,1 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1 см^3 раствора № 1 и доводят объем до метки 0,025 М раствором натрия тетраборнокислого.

7.3.2.3. *Раствор № 3 с концентрацией 0,05 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 раствора № 1 и доводят объем до метки 0,025 М раствором натрия тетраборнокислого.

7.3.2.4. *Раствор № 4 с концентрацией 0,02 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 2 см^3 раствора № 2 и доводят объем до метки 0,025 М раствором натрия тетраборнокислого.

7.3.2.5. *Раствор № 5 с концентрацией 0,01 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1 см^3 раствора № 2 и доводят объем до метки 0,025 М раствором натрия тетраборнокислого.

7.3.2.6. *Раствор № 6 с концентрацией 0,005 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1 см^3 раствора № 3 и доводят объем до метки 0,025 М раствором натрия тетраборнокислого.

7.3.2.7. *Раствор № 7 с концентрацией 0,002 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1 см^3 раствора № 4 и доводят объем до метки 0,025 М раствором натрия тетраборнокислого.

Основной, исходный и градуировочные растворы можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 7 дней.

При изучении полноты определения глифосата используют растворы вещества, приготовленные из основного раствора методом последовательного разбавления по объему бидистиллированной водой.

7.4. Построение градуировочного графика

Для установления градуировочной характеристики (площадь пика – концентрация глифосата в растворе) в хроматограф вводят по 10 мм^3 градуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых концентраций). Затем измеряют площади пиков и строят график зависимости среднего значения площади пика от концентрации глифосата в градуировочном растворе.

Методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент (K) в уравнении линейной регрессии:

$$C = K \cdot S, \text{ где}$$

S – площадь пика градуировочного раствора.

Градуировку признают удовлетворительной, если значение коэффициента линейной корреляции оказывается не ниже 0,99.

Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_K|}{C} \cdot 100 \le \lambda_{контр.}, \text{ где}$$

C – аттестованное значение массовой концентрации глифосата в градуировочном растворе;

$C_к$ – результат контрольного измерения массовой концентрации глифосата в градуировочном растворе;

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{контр.}$ = 10 % при P = 0,95).

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051-79 от 21.08.79), а также в соответствии с ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб». Пробы семян подсолнечника, рапса, льна, зерна кукурузы и бобов сои хранят при комнатной температуре в полотняных мешочках, перед анализом доводят до стандартной влажности и измельчают. Отбор проб зерна проводят в соответствии с ГОСТ Р 50436—92 (ИСО 950—79) «Зерновые. Отбор проб зерна»; гороха в соответствии с ГОСТ 6201—68 «Горох шлифованный. Технические условия». Пробы гороха, зерна и соломы для определения остатков в урожае хранят в бумажной или тканевой упаковке при комнатной температуре. Отбор проб яблок производят в соответствии с ГОСТ 27572—87 «Яблоки свежие для промышленной переработки» и ГОСТ 16270—70 «Яблоки свежие ранних сортов созревания. Технические условия», вишни – в соответствии с ГОСТ 21921—76 «Вишня свежая. Технические условия» и ГОСТ Р 56672—15 «Вишня свежая для промышленной переработки. Технические условия»; винограда – в соответствии с ГОСТ 32786—14 «Виноград столовый свежий. Технические условия».

Зеленую массу хранят в полиэтиленовой таре в морозильнике при температуре –18 °С до анализа. Растительное масло хранят в холодильнике при температуре 0—4 °С в герметично закрытой стеклянной таре в течение 6 месяцев. Пробы яблок и яблочного сока, винограда и виноградного сока хранят до анализа в герметичной таре в морозильной камере при температуре не выше –18 °С, в холодильнике сок хранят при температуре 0—4 °С в стеклянной таре с притертой пробкой в течение недели.

9. Проведение определения

9.1. Определение глифосата в зеленой массе растений, зерне и соломе зерновых колосовых культур, зерне гороха, зерне кукурузы, семенах подсолнечника, рапса, льна, бобах сои, растительном масле

Образец измельченных проб растительной продукции 5 г (соломы – 2 г) помещают в центрифужную полипропиленовую пробирку вместимостью 50 $см^3$ и добавляют 30 $см^3$ 0,1 н раствора соляной кислоты. Пробирку плотно закрывают и помещают в перемешивающее устройство на 10 мин, затем центрифугируют в течение 10 мин при скорости 4 000 об./мин. Аликвоту экстракта (верхний слой в пробирке после центрифугирования) объемом 300 $мм^3$ с помощью пипетки переносят в пробирки, добавляют 4,7 $см^3$ 0,025 М раствора натрия тетраборнокислого и перемешивают вручную. 2,0 $см^3$ раствора образца переносят в градуированные пробирки вместимостью 5 $см^3$ и проводят дериватизацию по п. 9.3.

9.2. Определение глифосата в плодах и соке плодовых семечковых (яблоки) и плодовых косточковых (вишня), ягодах и соке винограда

Образец измельченных проб растительной продукции или сока 15 г помещают в центрифужную полипропиленовую пробирку вместимостью 50 $см^3$ и добавляют 30 $см^3$ 0,1 н раствора соляной кислоты. Пробирку плотно закрывают и помещают в перемешивающее устройство на 10 мин, затем центрифугируют в течение 10 мин при скорости 4 000 об./мин. Аликвоту экстракта (верхний слой в пробирке после центрифугирования) объемом 900 $мм^3$ с помощью пипетки переносят в пробирки, добавляют 4,1 $см^3$ 0,025 М раствора натрия тетраборнокислого и перемешивают вручную. 2,0 $см^3$ раствора образца переносят в градуированные пробирки вместимостью 5 $см^3$ и проводят дериватизацию по п. 9.3.

9.3. Дериватизация

К 2,0 $см^3$ приготовленного для дериватизации раствора глифосата (п. 7.3.1.1) или образца добавляют 1 $см^3$ 0,001 М ацетонового раствора

9-флуоренилметилхлорформиата, перемешивают и оставляют на 30 мин при комнатной температуре. Пробирки с реакционной смесью помещают в воздушный испаритель для удаления ацетона в токе воздуха при температуре 40 °С. Водный остаток трижды обрабатывают 1,5 см^3 этилацетата для удаления избытка 9-флуоренилметилхлорформиата, этилацетат отбрасывают. Остаток этилацетата удаляют в токе воздуха. Водный остаток доводят до 2 см^3 0,025 М раствором натрия тетраборнокислого, переносят в виалы для хроматографирования и анализируют на содержание глифосата по п. 9.4.

9.4. Условия хроматографирования

Высокоэффективный жидкостной хроматограф с флуорометрическим детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки. Аналитическая колонка, заполненная сорбентом с привитыми бифункциональными полярными группами С18, (250 ? 4,6) мм, 5 мкм. Температура колонки (30 ± 1) °С. Подвижная фаза: ацетонитрил – 0,01 М KH_2PO_4 в соотношении 20 : 80. Скорость потока элюента: 1 см^3/мин. Длина волны: λ_{max} возбуждения 270 нм; λ_{max} эмиссии 313 нм. Объем вводимой пробы 10 мм^3.

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Содержание глифосата в пробе (X, мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{S_x \cdot K \cdot V}{P}, \text{ где}$$

S_x – площадь пика глифосата на хроматограмме испытуемого образца, (EU);

K – градуировочный коэффициент, найденный на стадии построения соответствующей градуировочной зависимости;

V – объём пробы, подготовленной для хроматографического анализа, см^3;

P – навеска анализируемого образца, г.

Содержание остаточных количеств глифосата в образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор глифосата с концентрацией 0,1 мкг/см^3, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

r – значение предела повторяемости ($r = 2{,}8\sigma_r$).

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

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

«*содержание вещества в пробе «менее нижней границы определения*» (например: менее 0,5 мг/кг*, где * 0,5 мг/кг – предел обнаружения глифосата в семенах подсолнечника).

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. Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится с применением метода «добавок».

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

$\pm\Delta_{л,X}$ ($\pm\Delta_{л,X'}$) – 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:

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = X' - X - C_д,\ \text{где}$$

X', 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:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,X'} + \Delta^2_{л,X}} \qquad (1)$$

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 к их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

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

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

Определение остаточных количеств глифосата в зеленой массе растений, зерне и соломе зерновых колосовых культур, зерне гороха, зерне кукурузы, семенах подсолнечника, рапса, льна, бобах сои, растительном масле, плодах и соке плодовых семечковых и плодовых косточковых, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3513—17

Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 25.12.18

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 100 экз. Заказ 82

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.: 8 (495) 633-86-59

gost.e-ecolog.ru