Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение остаточного содержания фипронила и его метаболита фипронил-сульфона в зеленой массе, семенах и масле подсолнечника, зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания
МУК 4.1.3524—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

Измерение остаточного содержания фипронила и его метаболита фипронил-сульфона в зеленой массе, семенах и масле подсолнечника, зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания
МУК 4.1.3524—17

ББК 51.23
И37

И37 **Измерение** остаточного содержания фипронила и его метаболита фипронил-сульфона в зеленой массе, семенах и масле подсолнечника, зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2018.—19 с.

ISBN 978–5–7508–1659–0

1. Разработаны ФГБУ «Федеральный центр оценки безопасности и качества зерна и продуктов его переработки» (В. Л. Сухова, Н. И. Добрева, С. Д. Добрев, Е. С. Горбунов).

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 978–5–7508–1659–0

© 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

Измерение остаточного содержания фипронила и его метаболита фипронил-сульфона в зеленой массе, семенах и масле подсолнечника, зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания МУК 4.1.3524—17

Свидетельство об аттестации № 01.00225/205-14-16.

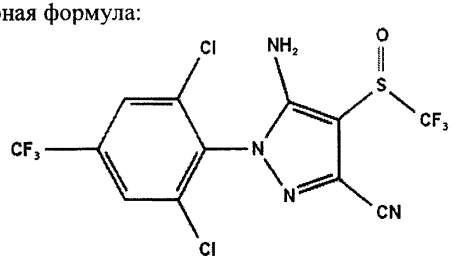
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) для определения массовой доли фипронила и его метаболита фипронил-сульфона в зеленой массе, семенах и масле подсолнечника, зеленой массе, зерне и масле кукурузы в диапазоне измерений 0,001—0,1 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Фипронил

5-амино-1-(2,6-дихлор-α,α,α-трифтор-п-толил)-4-трифторметилсульфинил-пиразол-3-карбонитрил.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$.

Молекулярная масса: 437,2.

Бесцветное кристаллическое вещество с плесневелым запахом. Температура плавления: 195,5—203,0 °С. Давление насыщенного пара при 20 °С: $3,7 \times 10^{-7}$ Па. Растворимость (г/дм^3) при 20 °С: вода – (1,9—2,4) $\times 10^{-3}$; ацетон – 545,9; этилацетат – 264,9; метанол – 137,5; гексан – $2,8 \times 10^{-3}$; дихлорметан – 22,3; 1-октанол – 12,2. Фипронил термически стабилен, не разрушается в присутствии металлов. Вещество стабильно в водной среде при pH 5—7; при pH 9 гидролизуется на 50 % за 28 дней.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс 97 млн$^{-1}$ (мг/кг); острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – 682 мг/м^3 воздуха (аэрозоль), накожная токсичность ($ЛД_{50}$) для кроликов – 354 мг/кг. Токсичен для пчел и других полезных насекомых.

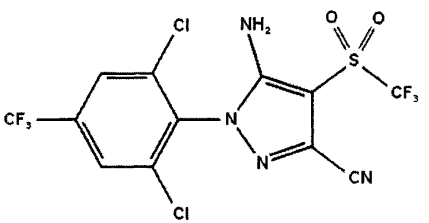
Область применения препарата. Фипронил – инсектицид из группы фенилпиразолов контактного, кишечного и частично системного действия с длительным защитным эффектом. Он эффективно подавляет развитие вредителей из отрядов жесткокрылых и прямокрылых в посевах зерновых культур и на плантациях картофеля при норме расхода 5—12,5 г д.в./га, а также обитающих в почве вредителей при обработке семян зерновых культур.

В растениях соединение в результате окисления переходит в фипронил-сульфон.

Фипронил-сульфон

(±)-5-амино-1-(2,6-дихлор-α,α,α-трифтор-п-толил)-4-трифторметилсульфонил-пиразол-3-карбонитрил.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS_2$.

Молекулярная масса: 453,15.

Кристаллический порошок от белого до желтовато-белого цвета. Температура плавления: 200—230 °С. Растворимость в воде: ≤ 1 %.

МДУ фипронила (мг/кг) в РФ согласно ГН 1.2.3111—13: картофель – 0,02; зерно хлебных злаков – 0,005; бананы – 0,005*,**; подсолнечник (семена) – 0,002*,**; почки и молоко КРС, яйца, субпродукты птицы, капуста (все виды), печень КРС – 0,1*,**; мясо КРС – 0,5*,**; рис, кукуруза, мясо птицы – 0,01*,**; сахарная свекла – 0,2*,**. МДУ для масла подсолнечника и масла кукурузы не установлены.

*,** – ВМДУ для импортируемой продукции.

1. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений не превышает значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Метрологические характеристики

Анализируемый объект		Диапазон измерений массовой доли, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности), ± δ, %, при $P = 0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, $P=0,95$, $n = 2$	Критическая разность для результатов анализа, полученных в двух лабораториях, $CD_{0,95}$, % ($n_1 = n_2 = 2$)
1		2	3	4	5	6	7
Фипронил	Семена подсолнечника	от 0,0010 до 0,010 вкл.	30	6	9	17	22
		св. 0,010 до 0,10 вкл.	20	4	6	11	15
	Зеленая масса подсолнечника	от 0,0010 до 0,010 вкл.	32	8	12	22	29
		св. 0,010 до 0,10 вкл.	26	6	9	17	22
	Масло подсолнечника	от 0,0010 до 0,010 вкл.	18	4	6	11	15
		св. 0,010 до 0,10 вкл.	15	3	5	8	13

Продолжение табл. 1

1		2	3	4	5	6	7
Фипронил	Зерна кукурузы	от 0,0010 до 0,010 вкл.	28	5	8	14	20
		св. 0,010 до 0,10 вкл.	22	3	5	8	13
	Зеленая масса кукурузы	от 0,0010 до 0,010 вкл.	32	5	8	14	20
		св. 0,010 до 0,10 вкл.	22	3	5	8	13
		от 0,0010 до 0,010 вкл.	40	6	9	17	22
		св. 0,010 до 0,10 вкл.	27	3	5	8	13
Фипронил-сульфон	Семена подсолнечника	от 0,0010 до 0,010 вкл.	30	5	8	14	20
		св. 0,010 до 0,10 вкл.	26	3	5	8	13
	Зеленая масса подсолнечника	от 0,0010 до 0,010 вкл.	26	6	9	17	22
		св. 0,010 до 0,10 вкл.	20	4	6	11	15
	Масло подсолнечника	от 0,0010 до 0,010 вкл.	24	6	9	17	22
		св. 0,010 до 0,10 вкл.	18	4	6	11	15
	Зерна кукурузы	от 0,0010 до 0,010 вкл.	30	8	12	22	29
		св. 0,010 до 0,10 вкл.	21	4	6	11	15
	Зеленая масса кукурузы	от 0,0010 до 0,010 вкл.	35	9	14	25	35
		св. 0,010 до 0,10 вкл.	30	5	8	14	20
	Масло кукурузы	от 0,0010 до 0,010 вкл.	30	6	9	17	22
		св. 0,010 до 0,10 вкл.	28	4	6	11	15

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Анализируемый объект		Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
		предел обнаружения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	средняя полнота извлечения, %	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, %
1		2	3	4	5	6
Фипронил	Зеленая масса подсолнечника	0,001	от 0,001 до 0,05 вкл.	95,2	4,56	2,13
			св. 0,05 до 0,1 вкл.	104,1	7,38	3,45
	Семена подсолнечника	0,001	от 0,001 до 0,05 вкл.	62,8	14,65	6,85
			св. 0,05 до 0,1 вкл.	64,7	9,70	4,53
	Масло подсолнечника	0,001	от 0,001 до 0,05 вкл.	87,0	11,53	5,39
			св. 0,05 до 0,1 вкл.	88,3	13,58	6,35
	Зеленая масса кукурузы	0,001	от 0,005 до 0,05 вкл.	93,2	2,71	1,27
			св. 0,05 до 0,1 вкл.	84,1	2,81	1,31
	Зерно кукурузы	0,001	от 0,005 до 0,05 вкл.	93	3,55	1,70
			св. 0,05 до 0,1 вкл.	91,3	4,63	2,16
	Масло кукурузы	0,001	от 0,005 до 0,05 вкл.	84,6	6,78	3,15
			св. 0,05 до 0,1 вкл.	85,9	9,55	4,46
Фипронил-сульфон	Зеленая масса подсолнечника	0,001	от 0,001 до 0,05 вкл.	97,8	5,41	2,53
			св. 0,05 до 0,1 вкл.	96,7	1,49	0,70
	Семена подсолнечника	0,001	от 0,001 до 0,05 вкл.	68	10,92	5,10
			св. 0,05 до 0,1 вкл.	70,0	5,88	2,75

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
Фипронил-сульфон	Масло подсолнечника	0,001	от 0,001 до 0,05 вкл.	91,2	12,58	5,88
			св. 0,05 до 0,1 вкл.	91,2	14,35	6,71
	Зеленая масса кукурузы	0,001	от 0,005 до 0,05 вкл.	93,6	3,15	1,47
			св. 0,05 до 0,1 вкл.	88,7	4,60	2,15
	Зерно кукурузы	0,001	от 0,005 до 0,05 вкл.	93	2,91	1,36
			св. 0,05 до 0,1 вкл.	95,3	3,60	1,68
	Масло кукурузы	0,001	от 0,005 до 0,05 вкл.	94,2	13,29	6,21
			св. 0,05 до 0,1 вкл.	91,5	13,33	6,23

2. Метод измерений

Методика основана на определении фипронила и его метаболита фипронил-сульфона с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) после экстракции веществ из анализируемых образцов ацетонитрилом, очистки экстрактов, их концентрирования упариванием в токе азота.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Система газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором низкого разрешения (квадруполь)

Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,2 мг — ГОСТ OIML R 76-1—11

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 820 г и пределом допустимой погрешности ± 0,01 г — ГОСТ OIML R 76-1—11

Колбы мерные вместимостью 2-5-2, 2-10-2, 2-25-2	ГОСТ 1770—74
Дозаторы лабораторные одноканальные переменного объема: 0,5—10 мм^3; 10—100 мм^3; 100—1 000 мм^3; 1—10 см^3	ГОСТ 28311—89
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1-1-2-0,1; 1-1-2-0,5; 1-1-2-1; 1-1-2-2; 1-2-2-5; 1-2-2-10	ГОСТ 29227—91
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой вместимостью П-2-5-0,1; П-2-10-0,2	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 1-25;1-50; 1-100; 1-500; 1-1000	ГОСТ 1770—74
Дозаторы лабораторные одноканальные переменного объема: 0,5—10 мм^3; 10—100 мм^3; 100—1 000 мм^3; 1—10 см^3	ГОСТ 28311—89

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

3.2. Реактивы

Фипронил, аналитический стандарт с содержанием основного компонента не менее 95 %	
Фипронил-сульфон, аналитический стандарт с содержанием основного компонента не менее 95 %	
Ацетонитрил для хроматографии, осч	ТУ 2634-002-04715285—12
Хлорид натрия, хч	ГОСТ 4233—77
Сульфат магния безводный, чда	
Натрий лимоннокислый двузамещённый полуторный гидрат, чда	ТУ 6-09-09-584—74
Натрий лимоннокислый тризамещённый двойной гидрат, чда	ГОСТ 22280—76
Первично-вторичный аминосорбент, зернение 40 мкм	
Сорбент на основе силикагеля с привитым октодецилсиланом (С18), зернение 40 мкм	
Уголь активированный порошкообразный осветляющий ОУ-А	ГОСТ 4453—74
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Гелий марки А	ТУ 0271-135-31323949—05

Примечание. Допускается использование аналогичных реактивов других производителей или реактивов с более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

Колонка хроматографическая капиллярная длиной 25—30 м, внутренним диаметром 0,25 мм с неполярной неподвижной фазой 0,25 мкм	
Ножевая мельница с рабочим объемом не менее 1 дм^3	
Мельница лабораторная ЛЗМ	ТУ 1-01-0593—77
Аппарат для встряхивания, орбита до 10 мм	ТУ 64-1-2851—78
Аппарат для встряхивания до 3 000 об./мин, амплитуда 4 мм	
Центрифуга роторная, скорость вращения до 3 500 об./мин	
Устройство для выпаривания проб в токе азота	
Пробирки полипропиленовые центрифужные вместимостью 50 см^3 с коническим дном без юбки устойчивости	
Пробирки полипропиленовые центрифужные вместимостью 15 см^3 с коническим дном без юбки устойчивости	
Стеклянные флаконы объемом 2 см^3 с завинчивающейся крышкой с тефлоновой прокладкой	
Стеклянные вставки объемом 400 мкл для стеклянных флаконов объемом 2 см^3 с завинчивающейся крышкой с тефлоновой прокладкой	
Шприцы одноразовые медицинские	ГОСТ Р ИСО 7886-1—09

Примечание. Допускается использование вспомогательных средств измерений, 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 Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на систему газовой хроматографии.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по

ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), 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.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалиста, прошедшего обучение, освоившего методику, владеющего техникой, имеющего опыт работы на системе жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием, и подтвердившего соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

– процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;

– выполнение измерений на системе газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: подготовка посуды, приготовление смесей солей, приготовление градуировочных растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики.

7.1. Подготовка посуды

Перед анализом стеклянную посуду обрабатывают деионизированной водой не менее двух раз и сушат при температуре (200 ± 10) °С.

7.2. Приготовление смесей солей

7.2.1. Приготовление смеси солей № 1

В центрифужную пробирку вместимостью 50 $см^3$ помещают (4,0 ± 0,2) г сульфата магния безводного, (1,0 ± 0,05) г хлорида натрия, (1,0 ± 0,05) г натрия лимоннокислого тризамещённого двойного гидрата, (0,5 ± 0,03) г натрия лимоннокислого двузамещённого полуторного гидрата. Смесь готовят непосредственно перед проведением анализа.

7.2.2. Приготовление смеси солей № 2а (для очистки экстрактов зерна кукурузы, зелёной массы подсолнечника, зеленой массы кукурузы)

В центрифужную пробирку вместимостью 15 см^3 помещают (0,15 ± 0,01) г первично-вторичного аминосорбента, (0,9 ± 0,01) г сульфата магния безводного, (0,015 ± 0,001) г угля активированного. Смесь готовят непосредственно перед проведением анализа.

7.2.3. Приготовление смеси солей № 2б (для очистки экстрактов семян подсолнечника, масла подсолнечного, масла кукурузного)

В центрифужную пробирку вместимостью 15 см^3 помещают (0,15 ± 0,01) г первично-вторичного аминосорбента, (0,9 ± 0,01) г сульфата магния безводного, (0,15 ± 0,01) г сорбента С18. Смесь готовят непосредственно перед проведением анализа.

7.3. Приготовление градуировочных растворов

7.3.1. Приготовление исходных растворов

7.3.1.1. Основной раствор фипронила (концентрация 1 000 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 25 см^3 помещают (0,025 ± 0,001) г фипронила, добавляют 10—15 см^3 ацетонитрила, перемешивают и доводят объем до метки этим же растворителем, вновь перемешивают. Раствор хранят при температуре (4—6) °С в течение 6 месяцев.

7.3.1.2. Основной раствор фипронил-сульфона (концентрация 1 000 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 25 см^3 помещают (0,025 ± 0,001) г фипронила, добавляют (10—15) см^3 ацетонитрила, перемешивают и доводят объем до метки этим же растворителем, вновь перемешивают. Раствор хранят при температуре (4—6) °С в течение 6 месяцев.

7.3.1.3. Исходный раствор № 1 (концентрация каждого вещества по 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,1 см^3 основного раствора фипронила (п. 7.3.1.1) и 0,1 см^3 основного раствора фипронил-сульфона (п. 7.3.1.2). Разбавляют до метки ацетонитрилом, перемешивают. Раствор хранят при температуре (4—6) °С в течение 3 месяцев.

7.3.2. Приготовление градуировочных растворов

7.3.2.1. Рабочий раствор № 2 (концентрация каждого вещества по 0,5 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 5 см^3 помещают 0,25 см^3 раствора № 1 (п. 7.3.1.3). Доводят до метки ацетонитрилом, перемешивают. Раствор № 2 готовят непосредственно перед использованием.

7.3.2.2. Рабочие растворы № 3—6 (концентрация каждого вещества по 0,005—0,1 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 5 см^3 помещают по 0,05 см^3; 0,1 см^3; 0,5 см^3 и 1,0 см^3 рабочего раствора № 2 (п. 7.3.2.1), доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 3—6 с концентрацией фипронила и фипронил-сильфона по 0,005; 0,01; 0,05 и 0,1 мкг/см^3 соответственно. Градуировочные растворы № 2—6 готовят непосредственно перед использованием.

7.4. Установление градуировочных характеристик

Градуировочную характеристику по каждому аналиту, выражающую зависимость площади пика (УЕИ · с) от концентрации фипронила и фипронил-сульфона в растворах (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной градуировки по 5 градуировочным растворам № 2—6 (п. 7.3.2.1—7.3.2.2).

В инжектор хроматографа вводят 1 мм^3 каждого градуировочного раствора № 2—6 и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5. Осуществляют не менее 2 параллельных измерений. По полученным данным строят градуировочную характеристику.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб проводят 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) и правилами, определенными ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб».

Семена подсушивают в темноте до постоянного веса и хранят в тканевых мешочках в сухом, защищенном от света месте при комнатной температуре не более 6 месяцев. Пробы масла (помещенные в стеклянные флаконы) хранят в холодильнике в течение 3 месяцев. Для длительного хранения измельченные пробы зерна замораживают и хранят при температуре –18 °С.

9. Выполнение определения

9.1. Подготовка проб

Перед началом анализа пробы зерна кукурузы, семян подсолнечника, зелёной массы кукурузы и подсолнечника измельчают и гомогенизируют до однородного состояния при помощи мельницы. Из гомогенизированных проб отбирают две навески для анализа массой 5 г.

9.2. Экстракция фипронила и фипронил-сульфона

Образец измельченной пробы массой 5 г помещают в центрифужную пробирку вместимостью 50 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ деионизированной воды, 10 $см^3$ ацетонитрила, смесь солей № 1 (п. 7.2.1), интенсивно встряхивают (для избежания комкообразования), помещают на аппарат для встряхивания на 1 минуту. Далее пробирки с пробами помещают в центрифугу и центрифугируют 5 минут при 3 000 об./мин. При этом происходит расслаивание водной и ацетонитрильной компоненты раствора. Отбирают надосадочную жидкость (экстракт пробы в ацетонитриле). Экстракты проб семян подсолнечника, подсолнечного или кукурузного масла после центрифугирования для удаления жира вымораживают при температуре не выше –18 °С в течение часа.

9.3. Очистка экстракта

Для очистки экстрактов зерна кукурузы, растений подсолнечника и кукурузы (п. 7.2.2) в центрифужную пробирку вместимостью 15 $см^3$, добавляют смесь солей № 2а, для очистки экстрактов семян подсолнечника, подсолнечного и кукурузного масел добавляют смесь солей № 2б (п. 7.2.3), отбирают и добавляют аликвоту экстракта пробы в ацетонитриле (п. 9.2) объемом 6 мл, встряхивают при помощи встряхивателя в течение 1 минуты, после чего помещают в центрифугу и центрифугируют 5 минут при 3 000 об./мин.

9.4. Концентрирование экстракта

Аликвоту очищенного экстракта (п. 9.3) объемом 3 $см^3$ отбирают в центрифужную пробирку вместимостью 15 $см^3$ и выпаривают досуха в токе азота при температуре не более 40 °С. К сухому остатку прибавляют 0,3 $см^3$ ацетонитрила и встряхивают при помощи встряхивателя в течение 2 минут. Отбирают в стеклянные флаконы объемом 2 $см^3$ и анализируют на содержание фипронила и фипронил-сульфона по п. 9.5.

9.5. Условия хроматографирования

Измерения проводят при следующих режимных параметрах хроматографической системы.

Газовый хроматограф, оснащенный автоподатчиком, программируемым инжектором, термостатом и масс-селективным детектором (ГХ-МС).

Разделительная хроматографическая колонка – стеклянная капиллярная длиной 25—30 м, внутренним диаметром 0,25 мм с неполярной неподвижной фазой, толщина пленки неподвижной фазы – 0,25 мкм.

Режим хроматографирования:
Режим инжектора: без деления потока.
Температура инжектора: 250 °С.
Температурный режим колонки: 100 °С в течение 1 мин;
нагрев со скоростью 30 °С/мин до 150 °С;
нагрев со скоростью 7 °С/мин до 300 °С;
300 °С в течение 5 минут.
Скорость потока газа-носителя (гелий) через колонку: 1 $см^3$/мин.
Объем вводимой пробы: 1 $мм^3$.
Условия детектирования
Детектор: квадропульный масс-спектрометр.
Температура интерфейса: 280 °С.
Температура ионного источника: 230—250 °С.
Тип ионизации: электронный удар (EI).
Энергия ионизирующих электронов: 70 эВ.
Тип сканирования: мониторинг индивидуальных ионов (SIM).
Массы основного иона и ионов сравнения С1 и С2 в режиме SIM для определения фипронила и фипронил-сульфона:

Соединение	Основной ион, m/z	С1, m/z	С2, m/z
Фипронил	367	368	369
Фипронил-сульфон	383	255	385

Каждый экстракт хроматографируют дважды.
Устанавливают площади пиков вещества, находят среднее значение с помощью градуировочной характеристики, определяют концентрацию фипронила и фипронил-сульфона в хроматографируемом растворе.
Экстракты образцов, при анализе которых площадь пиков больше, чем площадь пика градуировочного раствора № 2 с концентрацией 0,5 $мкг/см^3$, разбавляют ацетонитрилом, но не более чем в 10 раз.

10. Обработка результатов анализа

Для обработки результатов хроматографического анализа используют программу сбора и обработки хроматографической информации прибора.

Содержание фипронила или фипронил-сульфона в пробах зелёной массы, семян и масла подсолнечника, зелёной массы, зерна и масла кукурузы (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C_{фп(фпс)} \cdot V \cdot 100}{m \cdot e \cdot K}, \text{ где} \qquad (1)$$

$C_{фп(фпс)}$ – массовые доли фипронила (фипронил-сульфона) соответственно, найденные по градуировочным графикам, мкг/см^3;

V – объем ацетонитрильного экстракта, 10 см^3 (п. 9.2);

m – масса анализируемого образца, 5 г (п. 9.2);

K – коэффициент концентрирования пробы, равный 10 (п. 9.4);

e – полнота извлечения, учитывающая все процедуры подготовки пробы, % (табл. 2).

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости:

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

X_1, X_2 – результаты параллельных определений содержания фипронила или фипронил-сульфона, мг/кг;

r – значение предела повторяемости, % (табл. 1).

Если условие (2) не выполняется, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями методики измерений.

12. Оформление результатов

Результат расчетов фипронила (фипронил-сульфона) представляют в виде:

$$\bar{X}_{ф/фс} \pm \Delta_{ф/фс}, \qquad (3)$$

$$\Delta_{ф/фс} = 0{,}01 \cdot \delta_{ф/фс} \cdot \bar{X}_{ф/фс} \qquad \text{при } P = 0{,}95, \text{ где} \qquad (4)$$

$\bar{X}_{ф/фс}$ – среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений фипронила или фипронил-сульфона, признанных приемлемыми, мг/кг;

$\Delta_{ф/фс}$ – погрешность измерения фипронила или фипронил-сульфона;

$\pm\ \delta$ – границы относительной погрешности измерений, % (табл. 1).

В случае если полученный результат измерений массовой доли фипронила (фипронил-сульфона) ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то результат анализа представляют в виде:

«массовая доля фипронила (фипронил-сульфона) менее 0,001 мг/кг».

Окончательный результат анализа представляют в виде эквивалентного содержания нормируемого компонента (фипронила) с учетом содержания его метаболита (фипронил-сульфона), определенного по формуле:

$$\bar{X}_{экв} = (\bar{X}_{ф} + 0{,}93\bar{X}_{фс}) \pm \sqrt{\Delta_{ф}^2 + \Delta_{фс}^2} \qquad (5)$$

13. Контроль качества результатов измерений

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики по каждому из анализируемых компонентов проводят перед каждой серией измерений, анализируя три свежеприготовленных градуировочных раствора № 2—4 (0,005; 0,05 и 0,5 мкг/см^3), а также при смене реактивов или изменении условий анализа.

Для контроля стабильности используют вновь приготовленные градуировочные растворы с массовой концентрацией анализируемых компонентов в начале, середине и конце диапазона измерений, которые анализируют в точном соответствии с методикой.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждого контрольного образца выполняется условие:

$$\frac{\left|S_{изм} - S_{гр}\right|}{S_{гр}} \cdot 100 \le K_{гр}\text{, где} \qquad (6)$$

$S_{изм}$, $S_{гр}$ – значение площади пика фипронила (фипронил-сульфона) в образце для контроля, измеренное и найденное по градуировочной характеристике соответственно;

$K_{гр}$ – норматив контроля, $K_{гр} = 0{,}5 \cdot \delta$;

$\pm\delta$ – границы относительной погрешности, % (табл. 1).

Если условие стабильности не выполняется только для одного образца, повторно анализируют этот образец для исключения результата, содержащего грубую ошибку.

Если градуировка нестабильна, выясняют причины нестабильности и повторяют контроль стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировки прибор градуируют заново.

13.2. Внутрилабораторный оперативный контроль

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-6—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений», используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости по п. 6.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6—02 и показателя правильности по п. 6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6—02. Проверку стабильности выполняют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений

Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

б) при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий и инспекционного контроля).

Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости каждая лаборатория использует пробы, оставленные на хранение.

Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле:

$$\frac{2 \cdot \left| C_{cp1} - C_{cp2} \right| \cdot 100}{(C_{cp1} + C_{cp2})} \leq CD_{0,95}, \text{ где} \qquad (7)$$

C_{cp1}, C_{cp2} – средние значения массовой доли фипронила (фипронил-сульфона), полученные в первой и второй лабораториях, мг/кг;

$CD_{0,95}$ – значение критической разности, % (табл. 1).

Если критическая разность не превышена, приемлемы оба результата измерений, проводимых двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их среднеарифметическое значение. Если критическая разность превышена, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6—02 (п. 5.3.3).

При разногласиях руководствуются ГОСТ Р ИСО 5725-6—02 (п. 5.3.4).

Измерение остаточного содержания фипронила и его метаболита фипронил-сульфона в зеленой массе, семенах и масле подсолнечника, зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания
МУК 4.1.3524—17

Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 20.12.18

Формат 60x88/16

Печ. л. 1,25
Тираж 100 экз.
Заказ 74

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) 952-50-89

gost.e-ecolog.ru