Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств фосмета в плодах яблони и яблочном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3523—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 фосмета в плодах яблони и яблочном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3523—17

ББК 51.23
О-60

О-60 **Определение** остаточных количеств фосмета в плодах яблони и яблочном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2018.—19 с.

ISBN 978–5–7508–1657–6

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. 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. 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 978–5–7508–1657–6

© 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 фосмета в плодах яблони и яблочном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

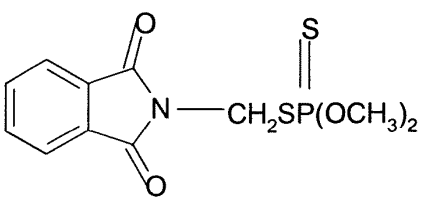
Методические указания МУК 4.1.3523—17

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств фосмета в плодах яблони и яблочном соке в диапазоне 0,2—2,0 мг/кг. Методические указания носят рекомендательный характер.

Фосмет

Название по ИЮПАК: O,O-диметил S-фталимидометил фосфородитиоат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{11}H_{12}NO_4PS_2$.

Молекулярная масса: 317,3.

Агрегатное состояние: кристаллическое вещество.

Цвет, запах: бесцветное вещество с сильным неприятным запахом.

Давление паров (при 25 °С): 0,065 МПа.

Температура плавления: 72,0—72,7 °С.

Коэффициент распределения октанол–вода (при 20 °С): K_{ow} log P_{ow} = 2,95.

Растворимость в воде (при 25 °С): 25 мг/дм^3.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 25 °С): ацетон – 650; бензол – 600; толуол – 300; ксилен – 250; метанол – 50; керосин – 5.

Фосмет быстро гидролизуется в щелочной среде, относительно стабилен в кислой; DT_{50} (при 20 °С): 13 дней при pH 4,5; менее 12 часов при pH 7; менее 4 часов при pH 8,3.

Быстро разлагается при температуре выше 100 °С. Разлагается в водных растворах на солнечном свету или на стекле.

Краткая токсикологическая характеристика: Фосмет относится к веществам, опасным по острой пероральной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс – от 130 до 160 мг/кг), к малоопасным – по дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс и мышей – более 5 000 мг/кг) и к чрезвычайно опасным веществам – по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ (4 часа) для крыс – более 1,6 мг/м^3 воздуха).

Фосмет токсичен для пчел, рыб, птиц и диких животных.

Область применения. Фосмет – несистемный инсектицид и акарицид с преимущественно контактным действием со средней продолжительностью действия (10—15 дней). Рекомендуется для борьбы с личинками жесткокрылых, тлёй, сосущими вредителями, плодовой мухой и паутинным клещом на семечковых, косточковых, с колорадским жуком на картофеле и т. д. Разрешен для борьбы со свекловичными долгоносиками, листовыми тлями, блошками, свекловичной минирующей мухой и другими вредителями на сахарной свекле при нормах расхода 0,9—1,0 кг/га, против колорадского жука и других вредителей на картофеле (0,8 кг/га).

В России установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 0,02 мг/кг массы человека; ПДК в почве – 0,1 мг/кг; ПДК в воде водоемов – 0,2 мг/дм^3; ПДК в воздухе рабочей зоны – 0,3 мг/м^3; ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,004 мг/м^3.

МДУ в продукции (мг/кг): свекла сахарная – 0,25; ягоды дикорастущие – 0,01; картофель – 0,05.

ВМДУ в импортируемой продукции (мг/кг): голубика, виноград, абрикос, нектарин, персик, плодовые семечковые – 10,0.

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.

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительные интервалы среднего результата для полного диапазона концентраций ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 1

Метрологические параметры для фосмета

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ± δ, % $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Плоды яблони	0,2—0,5 вкл.	25	9	26	36
	1,0—2,0 вкл.	20	9	26	37
Яблочный сок	0,2—0,5 вкл.	25	4	12	16
	1,0—2,0 вкл.	20	5	14	20

Таблица 2

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

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, ±, %
Плоды яблони	0,2	0,2—2,0	88,2	7,8	3,2
Яблочный сок	0,2	0,2—2,0	93,9	5,4	2,4

2. Метод измерения

Метод основан на определении фосмета методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием термоионного детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем и очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами.

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 хроматографирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические класса точности – специальный (I) с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г	ГОСТ Р 53228—08
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—08
Колбы мерные на 10 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микрошприц объемом 10 $мм^3$ со шкалой деления 0,1 $мм^3$ и погрешностью измерения вытесняемого объема ± 1 %	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Хроматографическая система, включающая: – хроматограф газовый с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в паратион-метиле 3×10^{-14} г/$см^3$ и снабженный приспособлениями для капиллярной колонки; – компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хроматограмм в процессе проведения хроматографического анализа, обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ	
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Фосмет, CAS 732-11-6, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,3 %	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости)	ГОСТ 6709—72
Гелий, очищенный	ТУ 51-940—80
Калий марганцовокислый, чда	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Натрий углекислый, кислый, хч	ГОСТ 4201—79

Примечание. Допускается использование реактивов с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб с возвратно-поступательным направлением колебаний, с максимальной загрузкой 10 кг, с амплитудой колебаний 30 мм и скоростью от 10 до 300 колебаний в минуту	
Банки полипропиленовые с крышками для экстракции вместимостью 250 $см^3$	
Ванна ультразвуковая с потребляемой мощностью 140 Вт, рабочей частотой 50 Гц, рабочим объемом 4,5 $дм^3$	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Виалы объемом 2 $см^3$, закрываемые завинчивающейся или запрессовывающейся крышкой с тефлонированной резиновой прокладкой, прокалываемой микрошприцем для автоматического дозатора проб	
Воронки делительные на 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82

Воронки лабораторные стеклянные	ГОСТ 25336—82
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 на 100, 250 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 250 $см^3$ и 4 000 $см^3$ ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла с внутренний диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, с неподвижной фазой, содержащей: 5 % дифенила и 95 % диметилполисилоксана и толщиной пленки 0,25 мкм	
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	
Стаканы стеклянные термостойкие объемом 100—500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
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	ТУ 6-09-1678—86

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 электробезопасности при работе с

электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—91.

5. Требования к квалификации операторов

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

6. Условия измерений

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 % и нормальном атмосферном давлении;

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

7. Подготовка к определению

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

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 часов. Затем ацетонитрил сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей.

Ацетонитрил перегоняют при температуре 81,5 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 81,5 °С, отбрасывают.

7.1.2. Очистка ацетона

Ацетон, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 часов. Затем ацетон сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей, прибавляют туда марганцовокислый калий из расчета 100 мг/дм^3. Ацетон перегоняют при температуре 56,2 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 56,2 °С, отбрасывают.

7.1.3. Очистка хлористого метилена

Хлористый метилен промывают равным объемом 5%-го раствора гидрокарбоната натрия, осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 12—24 часов. Затем хлористый метилен сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей. Хлористый метилен перегоняют при температуре 40,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 40,0 °С, отбрасывают.

7.1.4. Приготовление бидистиллированной воды

Дистиллят помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему 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.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление рабочих растворов

7.2.1.1. Приготовление 2%-го раствора сульфата натрия

В мерную колбу на 1 000 см^3, куда предварительно наливают около 300 см^3 дистиллированной воды, переносят 20 г сульфата натрия. Затем раствор перемешивают и доводят водой объем в колбе до метки.

7.2.1.2. Приготовление насыщенного раствора хлорида натрия

В стеклянную емкость объемом 1 000 см^3 переносят 400 г хлорида натрия, доливают 800 см^3 дистиллированной воды, ставят на 15 минут в ультразвуковую ванну, а затем на 30 минут на аппарат для встряхивания

проб. Получают насыщенный раствор хлорида натрия над слоем нерастворившейся соли.

7.2.1.3. Приготовление 5%-го раствора гидрокарбоната натрия

В мерную колбу на 1 000 $см^3$ переносят 50 г гидрокарбоната натрия, добавляют 200—300 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают содержимое до полного растворения и доводят водой объем в колбе до метки.

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.2.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией фосмета 1,0 мг/см^3.

Взвешивают 50 мг фосмета в мерной колбе объемом 50 $см^3$. Навеску растворяют в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном. Полученный стандартный раствор № 1 используют для приготовления градуировочных растворов и растворов для внесения. Раствор хранят в холодильнике не более 120 суток.

7.2.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией фосмета 100,0 мкг/см^3.

Из раствора аналитического стандарта № 1 отбирают пипеткой 1 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 10 $см^3$ и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 2 используют для приготовления градуировочных растворов и растворов для внесения. Раствор хранят в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией фосмета 20,0 мкг/см^3.

Из раствора аналитического стандарта № 2 отбирают пипеткой 2 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 10 $см^3$ и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 3 используют для приготовления градуировочных растворов, для установления градуировочной характеристики и внесения в контрольные образцы. Раствор хранят в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией фосмета 10,0 мкг/см^3.

Из раствора аналитического стандарта № 2 отбирают пипеткой 1 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 10 $см^3$ и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 4 используют для приготовления градуировочных растворов, для установления градуировочной характеристики и внесения в контрольные образцы. Раствор хранят в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией фосмета 5,0 мкг/см^3.

Из раствора аналитического стандарта № 4 отбирают пипеткой 5 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 10 $см^3$ и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 5 используют для установления градуировочной характеристики и внесения в контрольные образцы. Раствор хранят в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией фосмета 2,0 мкг/$см^3$.

Из раствора аналитического стандарта № 3 отбирают пипеткой 1 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 10 $см^3$ и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 6 используют для установления градуировочной характеристики и внесения в контрольные образцы. Раствор хранят в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.7. Стандартный раствор № 7 с концентрацией фосмета 1,0 мкг/$см^3$.

Из раствора аналитического стандарта № 4 отбирают пипеткой 1 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 10 $см^3$ и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 7 используют для установления градуировочной характеристики. Раствор хранят в холодильнике не более 30 суток.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации фосмета в растворе (мкг/$см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 10,0; 5,0; 2,0 и 1,0 мкг/$см^3$.

В испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб проводится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», № 2051-79 от 21.08.79, а также в соответствии с ГОСТ 16270—70 «Яблоки свежие ранних сроков созревания. Технические условия», ГОСТ 27572—87 «Яблоки свежие для промышленной переработки», ГОСТ 32101—13 «Консервы. Продукция соковая. Соки фруктовые прямого отжима. Общие технические условия».

Пробы яблок хранят в холодильнике в полиэтиленовой таре при температуре 0—4 °С не более суток. Для длительного хранения пробы

замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильнике при температуре –18 °С.

Пробы яблочного сока хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 0—4 °С не более 10 суток.

9. Выполнение определения

9.1. Плоды яблони

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

Образец измельченных плодов яблони массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, прибавляют туда 30 см^3 ацетонитрила и помещают в ультразвуковую ванну на 5 минут, а затем на аппарат для встряхивания проб на 10 минут. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 см^3 через бумажный фильтр низкой плотности. Экстракцию повторяют еще два раза в тех же условиях, используя каждый раз по 30 см^3 ацетонитрила. Экстракты фильтруют, объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 и выпаривают до водного остатка при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К водному остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1, прибавляют 30 см^3 2%-го водного раствора сульфата натрия, тщательно обмывают стенки концентратора и переносят раствор в делительную воронку объемом 250 см^3.

Фосмет экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 30 см^3 каждая, встряхивая делительную воронку 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой хлористого метилена собирают в концентратор объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия. Осушитель обмывают 10 см^3 хлористого метилена, объединяют смыв с основным экстрактом и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

В случае затрудненного разделения водной и органической фаз, эмульсию хлористого метилена пропускают через ватный тампон, помещенный в стеклянную химическую воронку, и собирают в коническую колбу на 250 см^3. Затем объединенные фракции хлористого метилена переносят в чистую делительную воронку, и после отделения водной фазы нижний слой хлористого метилена собирают в концентратор

объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия. Осушитель обмывают 10 см^3 хлористого метилена, объединяют смыв с основным экстрактом и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 2 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.2. Сок яблочный

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

К навеске сока массой 10 г прибавляют 20 см^3 насыщенного раствора хлорида натрия и переносят в делительную воронку объемом 250 см^3.

Фосмет экстрагируют тремя порциями ацетонитрила, используя первый раз порцию ацетонитрила 50 см^3, второй и третий раз – по 30 см^3 ацетонитрила, каждый раз встряхивая делительную воронку 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой ацетонитрила собирают в концентратор объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия. Осушитель обмывают 10 см^3 ацетонитрила, объединяют смыв с основным экстрактом и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей по п. 9.1.2.

Сухой остаток растворяют в 2 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.3. Условия хроматографирования

Хроматографическая система, включающая:

– хроматограф газовый с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в паратион-метиле 3×10^{-14} г/см^3 и 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: 5 % дифенил- и 95 % диметилполисилоксана и толщиной пленки 0,25 мкм.

Температура детектора – 300 °С, поток поддува в детектор постоянный (азот) – 10,0 $см^3$/мин.

Расход водорода – 3,0 $см^3$/мин, расход воздуха – 60 $см^3$/мин.

Температура испарителя – 260 °С, газ-носитель – гелий, поток – 80,5 $см^3$/мин, режим – сплит, деление потока – 30 : 1, расход сбросной – 75,0 $см^3$/мин.

Температура колонки: градиентный нагрев колонки со 180 °С (выдержка 2 мин) по 20 град/мин до 260 °С (выдержка 7 мин), поток колонки – 2,5 $см^3$/мин, средняя скорость – 34,5 см/с.

Объем вводимой пробы – 1 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 1,0—10,0 нг.

10. Обработка результатов анализа

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

Альтернативная обработка результатов.

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

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

X – содержание фосмета 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 фосмета в аналитическом стандарте, %.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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.

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:

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

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:

«*содержание вещества в пробе менее 0,2 мг/кг**».

* 0,2 мг/кг – предел обнаружения.

13. 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—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание фосмета в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 1,0 до 10,0 мкг/см^3.

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

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq 2, \text{ где}$$

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

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

2 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 2 %, 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 фосмета, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 7.3.

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

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом «добавок».

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компо-

нента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \leq K, \qquad (2)$$

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.

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

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

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

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

Приложение 1

Полнота извлечения фосмета из плодов яблони и яблочного сока

(5 повторностей для каждой концентрации, P = 0,95)

Среда	Внесено фосмета, мг/кг	Обнаружено фосмета, мг/кг	Полнота определения, %
Плоды яблони	0,2	0,1886 ± 0,0103	94,30
	0,5	0,4320 ± 0,0496	86,40
	1,0	0,8588 ± 0,1000	85,88
	2,0	1,7220 ± 0,1025	86,10
Яблочный сок	0,2	0,1992 ± 0,0067	99,60
	0,5	0,4498 ± 0,0234	89,96
	1,0	0,9440 ± 0,0606	94,40
	2,0	1,8340 ± 0,0732	91,70

Определение остаточных количеств фосмета в плодах яблони и яблочном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3523—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 73

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