Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пропамокарба гидрохлорида в плодах арбуза методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3520—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 пропамокарба гидрохлорида в плодах арбуза методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3520—17

ББК 51.23
О-60

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

ISBN 978–5–7508–1666–8

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 978–5–7508–1666–8

© 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 пропамокарба гидрохлорида в плодах арбуза методом капиллярной газожидкостной хроматографии

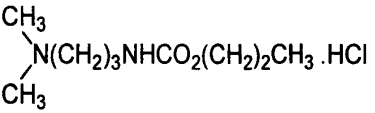
Методические указания
МУК 4.1.3520—17

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств пропамокарба гидрохлорида в плодах арбуза в диапазоне 1,0—10,0 мг/кг. Методические указания носят рекомендательный характер.

Пропамокарба гидрохлорид

Название по ИЮПАК: пропил-3-(диметиламин) пропилкарбамат гидрохлорид.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_9H_{21}ClN_2O_2$.

Молекулярная масса: 224,7.

Агрегатное состояние: кристаллическое, чрезвычайно гигроскопическое вещество.

Цвет, запах: бесцветное вещество без запаха.

Давление паров (при 20 °С): $3,85 \times 10^{-2}$ МПа.

Температура плавления: 64,2 °С.

Коэффициент распределения октанол–вода (при pH 7): K_{ow} log P_{ow} = –1,21.

Растворимость в воде (г/дм^3, при 20 °С): более 500.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 20 °С): метанол – 656; хлористый метилен – более 626; ацетон – 560; этилацетат – 4,34; толуол – 0,14; гексан – менее 0,01.

Пропамокарба гидрохлорид стабилен при нормальных условиях хранения, не гидролизуется в водном растворе при различных значениях pH и температуры.

Краткая токсикологическая характеристика. Пропамокарба гидрохлорид относится к мало опасным веществам по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс от 2 000 до 2 900 мг/кг) и дермальной ($ЛД_{50}$ для крыс и мышей более 3 000 мг/кг) токсичности, но к умеренно опасным – по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ (4 часа) для крыс более 5 540 мг/м^3 воздуха).

Пропамокарба гидрохлорид нетоксичен для пчел, птиц и диких животных.

Область применения. Пропамокарба гидрохлорид – системный фунгицид с продолжительным защитным действием, рекомендуемый для борьбы с возбудителями пероноспороза, фитофтороза, черной ножки, корневых гнилей овощных, декоративных культур и табака путем внесения в почву, опрыскивания вегетирующих растений и обработки семян, корней рассады, клубней и клубнелуковиц перед посадкой.

В России применяется в качестве фунгицида для борьбы с возбудителями пероноспороза и корневых гнилей на огурцах, черной ножки рассады капусты, фитофтороза глоксинии и томатов защищенного грунта, корневых гнилей табака при норме расхода 1,5—5 дм^3/га за обработку. Пропамокарба гидрохлорид входит в состав смесевых препаратов, применяемых на картофеле.

В России установлены следующие гигиенические нормативы: ВДСД – 0,4 мг/кг массы человека; ОДК в почве – 0,2 мг/кг; ПДК в воде водоемов – 0,1 мг/дм^3; ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,7 мг/м^3; ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,07 мг/м^3; МДУ в продукции (мг/кг): картофель – 0,1; огурцы, томаты – 10,0; овощи со съедобными плодами тыквенными – 5,0; лук-репка – 2,0.

МДУ в импортируемой продукции (мг/кг): арбуз – 5,0.

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 пропамокарба гидрохлорида

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 арбуза	1,0—10,0 вкл.	25	13	36	50

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для пропамокарба гидрохлорида

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 арбуза	1,0	1,0—10,0	80,0	10,0	3,7

2. Метод измерения

Метод основан на определении пропамокарба гидрохлорида 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 программирования.

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, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	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), 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	
Цилиндры мерные на 10, 25, 50, 100 и 500 $см^3$	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Пропамокарба гидрохлорид, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 70,4 %	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ацетон, хч	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
Кислота соляная, хч	ГОСТ 3118—77
Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Натрия гидроокись, хч	ГОСТ 4328—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 $см^3$	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
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 длиной 10 м с внутренний диаметром 0,53 мм, с неподвижной фазой, содержащей 5 % дифенила- и 95 % диметилполисилоксана и толщиной пленки 2,65 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 эксперименталь-

но 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.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление рабочих растворов

7.2.1.1. Приготовление 10 н раствора гидроокиси натрия.

В мерную колбу на 500 см^3 постепенно переносят 200 г гидроокиси натрия, куда предварительно наливают около 300 см^3 дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой).

7.2.1.2. Приготовление 1 М раствора соляной кислоты.

Мерным цилиндром отбирают 82 см^3 концентрированной соляной кислоты и осторожно переносят в мерную колбу на 1 000 см^3, куда предварительно наливают около 400 см^3 дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой).

7.2.1.3. Приготовление 0,1 М раствора соляной кислоты.

Мерной пипеткой отбирают 8,2 см^3 концентрированной соляной кислоты и осторожно переносят в мерную колбу на 1 000 см^3, куда предварительно наливают около 400 см^3 дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой).

7.2.1.4. 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

Если чистота аналитического стандарта пропамокарба гидрохлорида ниже 95,0 %, навеску аналитического стандарта корректируют с учетом процента содержания пропамокарба гидрохлорида в аналитическом стандарте по формуле:

$$H_{факт} = \frac{H \cdot 100\,\%}{P}, \text{ где}$$

$H_{факт}$ – фактическая навеска аналитического стандарта пропамокарба гидрохлорида, г;

H – навеска аналитического стандарта пропамокарба гидрохлорида без учета процента содержания пропамокарба гидрохлорида в аналитическом стандарте, г;

P – содержание пропамокарба гидрохлорида в аналитическом стандарте, %.

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

Взвешивают 71 мг пропамокарба гидрохлорида в мерной колбе объемом 50 см^3. Навеску растворяют в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном. Полученный стандартный раствор № 1 используют для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и для установления градуировочной характеристики. Раствор хранят в холодильнике не более 120 суток.

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

Из стандартного раствора № 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 стандартных растворов для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Раствор хранят в холодильнике не более 30 суток.

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

Из стандартного раствора № 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 хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Раствор хранят в холодильнике не более 30 суток.

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

Из стандартного раствора № 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 хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Раствор хранят в холодильнике не более 30 суток.

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

Из стандартного раствора № 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 хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Раствор хранят в холодильнике не более 30 суток.

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

Из стандартного раствора № 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 хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Раствор хранят в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.7. Стандартные растворы пропамокарба гидрохлорида с концентрацией 100,0; 50,0; 20,0 и 10,0 мкг/см^3 для внесения в контрольные образцы.

Из стандартного раствора № 1 методом последовательного разведения ацетоном готовят растворы, содержащие по 100,0; 50,0; 20,0 и 10,0 мкг/см^3 пропамокарба гидрохлорида и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы плодов арбуза. Стандартные растворы для внесения хранят в холодильнике не более месяца.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации пропамокарба гидрохлорида в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 20,0; 10,0; 5,0 и 2,0 мкг/см^3.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб проводится 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 7177—80 «Арбузы продовольственные свежие. Технические условия».

Пробы плодов арбуза хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0—4 °С не более суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильнике при температуре – 18 °С до 2 лет.

9. Выполнение определения

9.1. Плоды арбуза

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

Образец измельченного растительного материала массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют туда 50 $см^3$ смеси ацетонитрила с 0,1 М водным раствором соляной кислоты в соотношении 8 : 2 и помещают на 30 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в концентратор объемом 250 $см^3$. Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 40 $см^3$ смеси ацетонитрила с 0,1 М водным раствором соляной кислоты и помещая каждый раз на 15 минут на аппарат для встряхивания проб. Экстракты фильтруют, объединяют в концентраторе объемом 250 $см^3$ и упаривают 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 $см^3$ дистиллированной воды, 7 $см^3$ 10 н водного раствора гидроокиси натрия, тщательно обмывают стенки концентратора и переносят смыв в делительную воронку объемом 250 $см^3$. В делительную воронку добавляют 3 г хлорида натрия и встряхивают воронку до полного его растворения.

Пропамокарба гидрохлорид 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, по-

мещенный 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 5 $см^3$ ацетона и 1 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.2. 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, обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ.

Колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла с внутренним диаметром 0,53 мм длиной 10 м, с неподвижной фазой, содержащей 5 % дифенила и 95 % диметилполисилоксана и толщиной пленки 2,65 мкм.

Температура детектора – 300 °С, поток поддува в детектор (азот) – 35,0 $см^3$/мин.

Расход водорода – 15 $см^3$/мин, расход воздуха – 200 $см^3$/мин.

Температура испарителя – 200 °С, газ-носитель гелий, режим сплит, деление потока 3 : 1, сплит поток – 8,8 $см^3$/мин.

Температура колонки: градиентный нагрев колонки со 100 °С (выдержка 1 мин) по 25 град./мин до 210 °С, поток колонки 2,93 $см^3$/мин, давление 7 кПа, средняя скорость 26,8 $см^3$/с.

Объем вводимой пробы: 1 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2,0—20,0 нг.

10. Обработка результатов анализа

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

Альтернативная обработка результатов.

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

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

X – содержание пропамокарба гидрохлорида 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 пропамокарба гидрохлорида 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:

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

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}$$, 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 1,0 мг/кг**».

* 1,0 мг/кг – предел обнаружения.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений, а также контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляют 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 пропамокарба гидрохлорида в которых должно охватывать весь диапазон концентраций – от 2,0 до 20,0 мкг/см^3.

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

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq 4, \text{ где}$$

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

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

4 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 4 %, 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 пропамокарба гидрохлорида, 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 компонента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

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.

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 пропамокарба гидрохлорида из плодов арбуза

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

Среда	Внесено пропамокарба гидрохлорида, мг/кг	Обнаружено пропамокарба гидрохлорида, мг/кг	Полнота определения, %
Плоды арбуза	1,0	0,8110 ± 0,1137	81,1
	2,0	1,6168 ± 0,1546	80,8
	5,0	3,8770 ± 0,4779	77,5
	10,0	8,0560 ± 1,2965	80,6

Определение остаточных количеств пропамокарба гидрохлорида в плодах арбуза методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3520—17

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

Подписано в печать 18.12.18

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25
Тираж 100 экз. Заказ 70

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