Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств флуксапироксада в цитрусовых, плодовых косточковых (нектарины, персики), клубнике, бананах, томатах, баклажанах, салате-латук, луке-порее, сое (бобы, масло), хлопке (семена, масло), рисе, кофе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3504—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 флуксапироксада в цитрусовых, плодовых косточковых (нектарины, персики), клубнике, бананах, томатах, баклажанах, салате-латук, луке-порее, сое (бобы, масло), хлопке (семена, масло), рисе, кофе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3504—17

ББК 51.23
О-60

О-60 **Определение** остаточных количеств флуксапироксада в цитрусовых, плодовых косточковых (нектарины, персики), клубнике, бананах, томатах, баклажанах, салате-латук, лукепорее, сое (бобы, масло), хлопке (семена, масло), рисе, кофе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2018.—18 с.

ISBN 978–5–7508–1656–9

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Н. Е. Федорова, В. В. Баюшева).

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 978–5–7508–1656–9

© Роспотребнадзор, 2018

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств флуксапироксада в цитрусовых, плодовых косточковых (нектарины, персики), клубнике, бананах, томатах, баклажанах, салате-латук, луке-порее, сое (бобы, масло), хлопке (семена, масло), рисе, кофе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3504—17

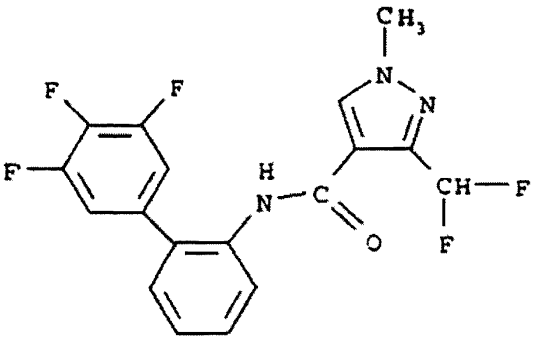
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в цитрусовых, плодовых косточковых (нектарины, персики), клубнике, бананах, томатах, баклажанах, салате-латук, луке-порее, сое (бобы, масло), хлопке (семена, масло), рисе, кофе массовой концентрации флуксапироксада в диапазонах 0,01—0,1 мг/кг (растения) и 0,008—0,08 мг/кг (масло).

Методические указания носят рекомендательный характер.

Флуксапироксад

3-Дифторметил-1-метил-N-(3,4,5–трифтор[1,1-бифенил]-2-ил)-1Н-пиразол-4-карбоксамид (ИЮПАК).

Структурная формула:



$C_{18}H_{12}F_5N_3O$

Молекулярная масса: 381,3.

Твердое порошкообразное вещество бежевого цвета без запаха. Температура плавления: 156,8 °С. Давление паров: $2,7 \times 10^{-7}$ МПа (при 25 °С). Растворимость в органических растворителях при 20 °С (в г/дм^3): ацетон – 250; ацетонитрил > 100; дихлорметан > 100; метанол – 53,4; толуол – 20,0; этилацетат – 123,3. Растворимость в воде при 20 °С (в мг/дм^3): 3,78. Флуксапироксад гидролитически стабилен при pH 4—9.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс > 5,1 мг/дм^3.

Область применения. Флуксапироксад – системный фунгицид, относится к классу пиразолкарбоксамидов, рекомендуется для борьбы с комплексом болезней зерновых культур.

1. Метрологические характеристики

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

Таблица 1

Значения характеристики погрешности, нормативов оперативного контроля точности, повторяемости, воспроизводимости

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (границы относительной погрешности, $P = 0,95$), $\pm \delta$,%	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, %, ($P = 0,95$)
Цитрусовые (лимон)	0,01—0,1	50	9,3	13,0	26	36
Плодовые косточковые (персик)	0,01—0,1	50	7,1	9,9	20	28
Клубника	0,01—0,1	50	3,1	4,4	9	12
Бананы	0,01—0,1	50	9,5	13,3	27	37
Томаты	0,01—0,1	50	11,2	15,7	31	44
Баклажаны	0,01—0,1	50	9,9	13,8	28	39
Салат-латук	0,01—0,1	50	9,5	13,3	27	37
Лук-порей	0,01—0,1	50	6,5	9,1	18	25
Соя (семена)	0,01—0,1	50	7,5	10,5	21	29
Хлопок (семена)	0,01—0,1	50	7,9	11,0	22	31
Рис	0,01—0,1	50	9,1	12,8	26	36
Кофе	0,01—0,1	50	9,2	12,9	26	36
Растительное масло (хлопок, соя)	0,008—0,08	50	7,9	11,0	22	31

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	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Цитрусовые (лимон)	0,01	0,01—0,1	96,3	11,6	6,1
Плодовые косточковые (персик)	0,01	0,01—0,1	106,5	13,9	7,2
Клубника	0,01	0,01—0,1	93,5	10,4	5,4
Бананы	0,01	0,01—0,1	85,3	10,4	5,4
Томаты	0,01	0,01—0,1	95,3	13,1	6,8
Баклажаны	0,01	0,01—0,1	104,5	16,3	8,5
Салат-латук	0,01	0,01—0,1	91,8	11,3	5,9
Лук-порей	0,01	0,01—0,1	104,8	10,7	5,6
Соя (семена)	0,01	0,01—0,1	96,2	11,6	6,0
Хлопок (семена)	0,01	0,01—0,1	95,0	10,5	5,5
Рис	0,01	0,01—0,1	84,7	9,5	5,0
Кофе	0,01	0,01—0,1	88,0	13,7	7,2
Растительное масло (хлопок, соя)	0,008	0,008—0,08	92,3	10,4	5,4

2. Метод измерений

Методика основана на определение вещества с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с тройным квадрупольным масс-спектрометрическим детектором.

Уровни флуксапироксада в цитрусовых, плодовых косточковых, клубнике, бананах, томатах, баклажанах, салате-латук, луке-порее, сое (семена), хлопке (семена), рисе, кофе определяют после экстракции из анализируемых проб смесью метанол–вода, центрифугирования, очистки переэкстракцией в этилацетат. Флуксапироксад в растительном масле определяют после экстракции образца, растворенного в гексане, ацетонитрилом.

Нижний предел измерения флуксапироксада в анализируемом объеме пробы – 0,004 нг.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с тандемным масс-спектрометрическим детектором: тройной квадруполь, снабженный автоматическим пробоотборником и термостатом колонки	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст.	ТУ 2504-1797—75
Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,1 мг	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 420 г и пределом допустимой погрешности ± 0,01 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-го класса точности 2-100-2, вместимостью 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Термометр лабораторный, пределы измерения –35…+55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84

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

3.2. Реактивы

Флуксапироксад, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,7 %	
Азот, осч, из баллона	ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73)
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14.2167—84

Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
н-Гексан (гексан) для хроматографии, хч	ТУ 6-09-06-657—84
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995—77
Муравьиная кислота, 99,7 %, чда	ГОСТ 5848—73
Соляная кислота (хлороводородная), 37 %, хч	ГОСТ 3118—77
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора), хч	ТУ 6-09-4173—85
Натрий хлористый (хлорид натрия), хч, насыщенный водный раствор	ГОСТ 4233—77
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), хч	ГОСТ 22300—76

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб, орбита до 10 мм	ТУ 64-1-2851—78
Баня ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
Воронка химическая конусная диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Воронка делительная вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—03
Колба коническая плоскодонная вместимостью 250—300 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Колба круглодонная вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Мельница лабораторная	
Мембраны микропористые капроновые, диаметр пор 0,45 мкм	ТУ 9471-002-10471723—03
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Пробирки градуированные из полипропилена с крышкой объемом 15,0 и 50,0 $см^3$	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические с носиком вместимостью 150 и 2 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей	

Холодильник обратный водяной	
Хроматографическая колонка стальная длиной 50 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 1,8 мкм	
Центрифуга лабораторная роторная, скорость вращения до 4 000 об./мин с центрифужными стаканами на 100 $см^3$	
Фильтры мембранные полипропиленовые на шприц диаметром 13 мм и размером пор 0,22 мкм	
Шприцы медицинские одноразовые с разъемом Льюера вместимостью 5 $см^3$	ГОСТ 22090

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 жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—15. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 $кгс/см^2$), необходимо соблюдать Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением» (утв. Приказом Ростехнадзора от 25.03.2014 № 116). Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к оператору

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы на жидкостном хроматографе,

освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений.

6. Условия измерений

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

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Очистка оранических растворителей

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление градуировочных растворов, растворов внесения, установление градуировочной характеристики.

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 дм^3 ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 часа, после чего перегоняют. Непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 дм^3 ацетонитрила 10 г карбоната калия).

7.1.2. Очистка этилацетата

7.1.2.1. *Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %.* Навеску (25 ± 0,1) г натрия углекислого помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в бидистиллированной воде, доводят водой до метки, перемешивают. Раствор хранят в стеклянной посуде в течение 3 месяцев.

7.1.2.2. *Очистка растворителя.* Этилацетат промывают последовательно 5%-м водным раствором натрия углекислого, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над прокаленным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30. Растворитель хранят в стеклянной посуде в течение 1 месяца.

7.1.3. Очистка н-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.2. Приготовление смеси метанол–вода (1 : 1, по объему)

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 500 $см^3$ метанола, доводят до метки бидистиллированной водой, перемешивают.

Раствор хранят в темном месте (в емкости из темного стекла) не более 14 дней.

7.3. Приготовление раствора соляной кислоты с концентрацией 2 моль/$дм^3$ (2 М раствор)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 50 $см^3$ бидистиллированной воды, осторожно приливают 16,6 $см^3$ 37%-й соляной кислоты, доводят до метки водой, перемешивают.

7.4. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

Компонент А: в мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 500 $см^3$ ацетонитрила, вносят 1,0 $см^3$ муравьиной кислоты, доводят до метки ацетонитрилом, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр, дегазируют.

Компонент Б: в мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 500 $см^3$ деионизированной воды, вносят 1,0 $см^3$ муравьиной кислоты, доводят до метки деионизированной водой, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр, дегазируют.

Каждый компонент подвижной фазы хранят в темном месте (в емкости из темного стекла) не более 14 дней.

7.5. Кондиционирование хроматографической колонки для ВЭЖХ

Промывают колонку подвижной фазой (смесь компонентов А и Б, приготовленных по п. 7.4, в соотношении 1 : 1) при скорости подачи растворителя 0,4 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.6. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.6.1. *Исходный раствор флуксапироксада для градуировки (концентрация 100 мкг/$см^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают (0,0100 ± 0,0001) г флуксапироксада, добавляют 50—70 $см^3$ метанола, перемешивают, доводят метанолом до метки, вновь перемешива-

ют. Раствор хранят в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С в течение 6 месяцев.

Растворы № 1—8 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

7.6.2. *Раствор № 1 флуксапироксада для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3).* В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора флуксапироксада (п. 7.6.1) с концентрацией 100 мкг/см^3, разбавляют метанолом до метки, перемешивают. Раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С в течение 6 месяцев.

7.6.3. *Раствор № 2 флуксапироксада для градуировки и внесения (концентрация 0,1 мкг/см^3).* В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0 см^3 градуировочного растворов № 1 с концентрацией флуксапироксада 10,0 мкг/см^3 (п. 7.6.2), доводят до метки метанолом, тщательно перемешивают, получают рабочий раствор № 2 с концентрацией флуксапироксада 0,1 мкг/см^3. Раствор № 2 хранят в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С) в течение одного месяца.

7.6.4. *Рабочие растворы № 3—7 флуксапироксада для градуировки (концентрация 0,8—10 нг/см^3).* В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают 10,0; 5,0; 2,5; 1,0 и 0,8 см^3 градуировочного раствора № 2 с концентрацией флуксапироксада 0,1 мкг/см^3 (п. 7.6.3), доводят до метки смесью растворителей, приготовленной по п. 7.2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 3—7 с концентрацией флуксапироксада 10,0; 5,0; 2,5; 1,0 и 0,8 нг/см^3 соответственно. Растворы хранят в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С в течение одной недели.

7.7. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (I) от концентрации флуксапироксада в растворе (нг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам для градуировки.

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

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 53596—09 «Плоды цитрусовых культур для употребления в свежем виде. Технические условия»; ГОСТ Р 54702—11 «Персики и нектарины свежие. Технические условия»; ГОСТ Р 53884—10 «Земляника, реализуемая в

розничной торговле. Технические условия», ГОСТ Р 50520—93 «Земляника. Руководство по хранению в холодильных камерах»; ГОСТ Р 51603—2000 «Бананы свежие. Технические условия»; ГОСТ 1725—85 «Томаты свежие. Технические условия»; ГОСТ 13907—86 «Баклажаны свежие. Технические условия»; ГОСТ Р 54703—11 «Салат-латук, эндивий кудрявый, эндивий эскариол свежие. Технические условия»; ГОСТ 31854—12 «Лук порей свежий, реализуемый в розничной торговле»; ГОСТ 17109—88 «Соя. Требования при заготовках и поставках»; ГОСТ 16298—81 «Хлопок-сырец машинного сбора. Технические условия»; ГОСТ 6292—93 «Крупа рисовая. Технические условия»; ГОСТ ISO 4072—15 «Кофе зеленый в мешках. Отбор проб», а также 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).

Растительные пробы хранят при температуре (4 ± 2) °С не более недели. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре не выше –18 °С.

Перед анализом образцы измельчают.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

9.1.1. Растительные образцы

Образец массой 5 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250—300 $см^3$, добавляют 100 $см^3$ смеси метанол–вода (подготовленной по п. 7.2), помещают на аппарат для встряхивания на 15 минут.

Пробам дают отстояться. Затем аликвоту экстракта объемом 10 $см^3$ переносят в центрифужную пробирку с пробкой на 15 $см^3$, центрифугируют 5 мин при 4 000 об./мин. Переносят 2 $см^3$ супернатанта в центрифужную пробирку с пробкой на 50 $см^3$, добавляют 200 $мм^3$ 2 М соляной кислоты (подготовленной по п. 7.3), 8 $см^3$ насыщенного раствора хлорида натрия и 10 $см^3$ этилацетата, интенсивно встряхивают в течение 1 мин, затем центрифугируют 2 мин при 4 000 об./мин.

Переносят 8 $см^3$ верхней фазы в круглодонную колбу на 50 $см^3$ и упаривают досуха при 40 °С. Остаток растворяют в 1 мл смеси метанол–вода (подготовленной по п. 7.2) при помощи ультразвуковой бани, фильтруют и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2.

9.1.2. Растительное масло

Образец масла массой 5 г помещают в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ гексана и 50 $см^3$ ацетонитрила, интенсивно встряхивают в течение 1 мин, затем сливают ацетонитрильную фазу (нижняя) в новую делительную воронку.

Промывают ацетонитрильную фазу 50 $см^3$ гексана, сливают ацетонитрильную фазу (нижняя) в мерную колбу на 100 $см^3$ и доводят до метки ацетонитрилом.

Переносят аликвоту 2 $см^3$ в круглодонную колбу на 50 $см^3$ и упаривают досуха при 40 °С. Остаток растворяют в 1 мл смеси метанол–вода (подготовленной по п. 7.2) при помощи ультразвуковой бани, фильтруют и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2.

9.2. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостный хроматограф с тандемным масс-спектрометрическим (детектором: тройной квадруполь с источником ионизации, оснащенным соосной подачей горячего азота для эффективной десольвации ионов).

Источник ионизации: электростатическое распыление.

Режим работы: регистрация дочерних положительных ионов после разрушения материнских ионов (регистрация «перехода»).

Материнский ион (масса/заряд): 382,1.

Дочерние ионы (масса/заряд): 362,2 (количественный расчет), 342,2

Напряжение на фрагментаторе, В: 119.

Энергия разрушения (соударения), В: 9 (382,1→362,2), 17 (382,1→342,2).

Скорость сканирования: 200 мс.

Давление на распылителе: 35 *psi.*

Скорость осушающего газа 1 (азот): 10 $дм^3$/мин.

Температура газа 1: 250 °С.

Скорость газа 2 (азот): 11 $дм^3$/мин.

Температура газа 2: 340 °С.

Температура квадруполей (1 и 3): 100 °С.

Хроматографическая колонка стальная длиной 50 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, заполненная обращенно-фазовым сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 1,8 мкм.

Температура колонки: 40 °С.

Скорость потока элюента: 0,4 $см^3$/мин.

Объем вводимой пробы: 5 мм^3.

Подвижная фаза: 0,1% муравьиной кислоты в ацетонитриле – 0,1% муравьиной кислоты в вода (50 : 50, изократический режим элюирования).

Линейный диапазон детектирования: 0,004—0,05 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 10,0 нг/см^3, разбавляют подвижной фазой (не более чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

Содержание флуксапироксада в растительных пробах и пробах масла (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot V \cdot K}{1000 \cdot m}, \text{ где}$$

A – концентрация флуксапироксада, найденная по градуировочному графику в соответствии с величинами площадей хроматографических пиков, нг/см^3;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

m – масса анализируемого образца, г;

C – коэффициент, учитывающий объем экстракта, взятого для анализа, C = 62,5 (растения), C = 50 (масло).

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2{,}8 \cdot \sigma_r$.

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:

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

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

Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«содержание флуксапироксада в растительных пробах – менее 0,01 мг/кг; в пробах масла – менее 0,008 мг/кг*»*.

* 0,01 мг/кг; 0,008 мг/кг – пределы обнаружения флуксапироксада в растительных пробах и пробах масла соответственно.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее двух образцов концентраций для градуировки, содержание флуксапироксада в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,8 до 10,0 нг/см^3.

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

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

X – концентрация флуксапироксада в пробе при контрольном измерении, нг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора флуксапироксада, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, нг/см^3;

B – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % (равен 10 % при $P = 0{,}95$).

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов флуксапироксада, предусмотренных МИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.7.

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:

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

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

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

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, 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

$$|K_к| \leq K, \quad (2)$$

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):

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

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/кг;

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

Определение остаточных количеств флуксапироксада в цитрусовых, плодовых косточковых (нектарины, персики), клубнике, бананах, томатах, баклажанах, салате-латук, луке-порее, сое (бобы, масло), хлопке (семена, масло), рисе, кофе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3504—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 65

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