Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств индоксакарба в белокочанной капусте методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания
МУК 4.1.3412—17

Издание официальное

Москва • 2017

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 индоксакарба в белокочанной капусте методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания
МУК 4.1.3412—17

ББК 51.23
О-62

О-62 **Определение** остаточных количеств индоксакарба в белокочанной капусте методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2017.—19 с.

ISBN 978—5—7508—

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России (А. В. Довгилевич, Е. В. Довгилевич, Е. Н. Тестова, Ю. Н. Савушкин).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22 декабря 2016 г. № 2).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 14 февраля 2017 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 978—5—7508—

© Роспотребнадзор, 2017

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств боскалида в зеленой массе, корнеплодах сахарной свеклы, зерне гороха, кукурузы, бобах сои и растительном масле методом капиллярной газожидкостной хроматографии

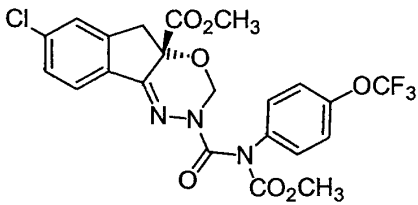
Методические указания МУК 4.1.3412—17

Свидетельство о метрологической аттестации МВИ № РОСС RU.0001. 310430/0252.12.02.2016 от 12.02.2016.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств индоксакарба в белокочанной капусте в диапазоне 1,0—10,0 мг/кг. Методические указания носят рекомендательный характер.

Индоксакарб

Метил(*S*)-*N*-[7-хлоро-2,3,4a,5-тетрагидро-4a-(метоксикарбонил)индено[1,2-*e*] [1,3,4] оксадиазин-2-илкарбонил]-4'-(трифторметокси) карбанилат



Эмпирическая формула: $C_{22}H_{17}ClF_3N_3O_7$.
Молекулярная масса: 527,8.
Агрегатное состояние: порошок.

Цвет, запах: белого цвета.

Давление паров: $2,5 \times 10^{-5}$ МПа (25 °С).

Коэффициент распределения октанол/вода (при 25 °С): K_{ow} logP = 4,65.

Температура плавления: 88,1 °С.

Растворимость в воде (мг/дм^3, 25 °С): 0,2.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 25 °С): ацетон – более 250; ацетонитрил – 139; метанол – 103; н-октанол – 14,5.

Гидролитически стоек в кислой и нейтральной среде – $ДТ_{50}$ более 30 дней (pH 5), 38 дней (pH 7), но быстро разрушается в щелочном растворе – $ДТ_{50}$ 1 день (при pH 9).

В почве индоксакарб умеренно персистентен, в аэробных условиях $ДТ_{50}$ от 3 до 23 дней, в анаэробных условиях $ДТ_{50}$ – 186 дней. В илистой почве $ДТ_{50}$ – 17 дней.

Краткая токсикологическая характеристика. Индоксакарб относится к умеренно опасным веществам по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс от 268 до 1 732 мг/кг) и по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ для крыс (4 часа) более 2 000 мг/м^3) и к мало опасным веществам по дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для кроликов более 5 000 мг/кг). Не раздражает слизистую глаз и кожу кроликов.

Область применения. Индоксакарб – инсектицид из класса оксадиазинов контактного и кишечного действий, блокирует натриевые каналы нервных волокон активным S-изомером. Насекомые прекращают питаться, у них нарушается координация, наступает паралич и затем смерть.

Применяется для борьбы с широким спектром различных бабочек на хлопчатнике, овощных культурах и в фруктовых садах при нормах расхода 12,5—125 г/га.

Проходит регистрационные испытания в России в качестве инсектицида для борьбы с вредителями яблоневых садов и виноградников с нормой расхода 0,4—0,5 л/га и пятью обработками за сезон.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД – 0,01 мг/кг массы человека;

ОДК в почве – 0,9 мг/кг;

ПДК в воде водоемов – 0,015 мг/дм^3;

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,3 мг/м^3;

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,005 мг/м^3;

МДУ в продукции (мг/кг): яблоки – 0,5; томаты – 0,5; семена и масло рапса – 0,05; лук, виноград – 2,0.

ВМДУ для импортируемой продукции (мг/кг): капуста кочанная – 3,0.

1. Метрологические характеристики

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 индоксакарба

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, %
Капуста белокочанная	1,0—10,0 вкл.	25	2	7	9

Таблица 2

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

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, ±, %
Капуста белокочанная	1,0	1,0—10,0	83,15	4,03	1,56

2. Метод измерений

Метод основан на определении индоксакарба с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием тандемного масс-спектрометрического детектора (ВЭЖХ-МС-МС) после его экстракции путем гомогенизации аналитического образца с органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами, а также дополнительной очистки путем фильтрования пробы.

Идентификация индоксакарба проводится по времени удерживания, наличию характеристичных ионов в масс-спектрах хроматографически выделенного вещества и соотношению интенсивности (площади) пиков, отвечающих характеристичным ионам идентифицируемого компонента и аналитического стандарта на регистрируемых ионных масс-хроматограммах. Концентрацию индоксакарба определяют по площадям соответствующих хроматографических пиков на ионных масс-хроматограммах по методу абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность метода достигается за счет использования масс-спектрометрического детектора по ионам, характеризующим вещество.

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, 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91

Система высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектором, включающая:

- модульный жидкостный хроматограф, состоящий из градиентного насоса на два растворителя, позволяющий регулировать поток элюента от 0,001 до 5,0 $см^3$/мин и создавать давление от 0 до 600 бар;
- вакуумный дегазатор;
- термостат колонок с двумя независимо нагреваемыми зонами с диапазоном температур от 10 до 80 °С;
- автоматический дозатор проб с использованием виал на 2 $см^3$.

ВЭЖХ-система соединена с тандемным масс-спектрометрическим детектором типа

тройная квадруполь с двумя высокопроизводительными турбомолекулярными насосами, позволяющим регистрировать отдельные ионы с заданными массами от 5 до 3 000 а.е.м.	
Система оснащена компьютерной системой обработки данных, контролирующей работу всего прибора, обеспечивающей сбор и хранение всех масс-хроматограмм в процессе проведения хромато-масс-спектрометрического анализа, обеспечивающее обработку результатов измерений, вывод и расчет масс-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

Индоксакарб, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,8 %	CAS 173584-44-6
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
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
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцовокислый, чда	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77

Примечание. Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

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 100, 250 $см^3$ и 4 000 $см^3$ ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая стальная, длиной 50 мм, с внутренним диаметром 2,1 мм, зернением 1,8 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18	
Миксер ручной погружной, мощностью 260 Вт и с максимальной скоростью вращения от 2 000 до 12 500 об./мин	
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	
Предколонка хроматографическая стальная, длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18	
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—95

Мембранные фильтры для фильтрования проб, диаметром 25 мм с отверстиями пор 20 мкм
Шприц инъекционный однократного применения объемом 5 $см^3$ ГОСТ ИСО 7886-1—11

Примечание. Допускается применение оборудования 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 комплекс жидкостного хроматографа с масс-спектрометрическим детектором.

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

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы контроля при проведении процедуры контроля погрешности анализа.

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

7. Подготовка к выполнению определений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов,

кондиционирование хроматографической колонки, подготовка колонок с окисью алюминия и концентрирующих патронов № 1 для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках с окисью алюминия и на концентрирующих патронах № 1, 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 ч. 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. Приготовление бидистиллированной воды

Дистиллированную воду помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к ней марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм^3 и кипятят в течение 6 ч.

Собирают фракции, отогнанные при температуре 100,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 100,0 °С, отбрасывают.

7.1.3. Очистка гексана

Гексан, 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 ч. Затем гексан сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей.

Гексан перегоняют при температуре 68,7 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 68,7 °С, отбрасывают.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление градуировочных растворов

7.2.1.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией индоксакарба 1,0 мг/см^3. Взвешивают 50 мг индоксакарба в мерной колбе объемом 50 см^3. Навеску растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического иссле-

дования и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике в течение 6 месяцев.

7.2.1.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией индоксакарба 10,0 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.1.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией индоксакарба 1,0 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 ацетонитрилом. Стандартный раствор № 3 используется для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике не более 15 суток.

7.2.1.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией индоксакарба 0,5 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 4 используется для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике не более 15 суток.

7.2.1.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией индоксакарба 0,2 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 50 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 5 используется для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике не более 15 суток.

7.2.1.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией индоксакарба 0,1 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 6 используется для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике не более 15 суток.

7.2.1.7. Стандартные растворы с концентрацией индоксакарба 100,0; 50,0; 20,0 и 10,0 мкг/см^3 для внесения в контрольные образцы. Методом последовательного разведения ацетонитрилом готовят растворы, содержащие по 100,0; 50,0; 20,0 и 10,0 мкг/см^3, и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы капусты. Стандартные растворы для внесения в контрольные образцы хранятся в холодильнике не более 30 суток.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую отклик целевого иона (Response) от концентрации индоксакарба в растворе (мкг/см^3), устанавливают путем определения соотношения интенсивности (площади) пиков, отвечающих характеристичным ионам идентифицируемого компонента и аналитического стандарта на регистрируемых ионных масс-хроматограммах по 4 растворам для градуировки с концентрацией 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см^3.

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.

7.4. Подготовка и кондиционирование колонки для жидкостной хроматографии

Хроматографическую колонку с предколонкой устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют при температуре 25 °С и скорости потока подвижной фазы 0,3 см^3/мин 3—4 ч.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» № 2051—79 от 21.08.79, а также в соответствии с ГОСТ Р 51809—01 «Капуста белокочанная свежая, реализуемая в розничной торговой сети» и ГОСТ 1724—85 «Капуста белокочанная свежая, заготовляемая и поставляемая. ТУ».

Пробы капусты хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0—4 °С в течение суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в морозильной камере при температуре –18 °С.

9. Выполнение определения

9.1. Капуста

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

Образец измельченных кочанов капусты массой 10 г помещают в стеклянный стакан объемом 100 см^3, затем навеску переносят в стеклянный стакан объемом 500 см^3 двумя порциями ацетонитрила по 50 см^3. С помощью погружного миксера перемешивают содержимое в течение

1 мин. Экстракт фильтруют в коническую колбу объемом 250 $см^3$ с 5 г хлорида натрия через фильтр низкой плотности, остаток на фильтре промывают 10 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают и выдерживают 5 мин.

Затем объединенный экстракт переносят в делительную воронку (нерастворившуюся соль оставляют в колбе) и после разделения фаз нижний водный слой отбрасывают. Ацетонитрильный экстракт в делительной воронке промывают двумя порциями гексана объемом по 50 $см^3$, каждый раз интенсивно встряхивая воронку по 2 мин. После полного разделения фаз отбрасывают выделившийся нижний водный слой и верхний гексановый слой. Ацетонитрильный экстракт переносят в концентратор объемом 250 $см^3$ через слой безводного сульфата натрия, осушитель в колбе промывают 10 $см^3$ ацетонитрила, объединяют с основным экстрактом и упаривают досуха при температуре не выше 40 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1, прибавляют 5 $см^3$ ацетонитрила, обмывают стенки концентратора, затем прибавляют 100 $см^3$ дистиллированной воды, 5 г хлорида натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$. Индоксакарб экстрагируют тремя порциями гексана объемом по 30 $см^3$, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 $см^3$ и выпаривают досуха при температуре не выше 40 °С.

9.1.3. Очистка экстракта фильтрованием

Сухой остаток растворяют в 100 $см^3$ ацетонитрила (методом последовательного разведения). С помощью инъекционного шприца однократного применения объемом 5 $см^3$ и шприцевого фильтра с размером пор 0,20 мкм фильтруют пробу в виалу объемом 2 $см^3$ для автоматического дозатора проб и 5 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.2. Условия хроматографирования и масс-спектрометрирования

Система высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектором, включающая:

– модульный жидкостной хроматограф, состоящий из градиентного насоса на два растворителя, позволяющий регулировать поток элюента от 0,001 до 5,0 $см^3$/мин и создавать давление от 0 до 600 бар;

– вакуумный дегазатор;

– термостат колонок с двумя независимо нагреваемыми зонами с диапазоном температур от 10 до 80 °С;

– автоматический дозатор проб с использование виал на 2 $см^3$.

ВЭЖХ-система соединена с тандемным масс-спектрометрическим детектором типа тройной квадруполь с двумя высокопроизводительными турбомолекулярными насосами, позволяющим регистрировать отдельные ионы с заданными массами от 5 до 3 000 а.е.м.

Система оснащена компьютерной системой обработки данных, контролирующей работу всего прибора, обеспечивающей сбор и хранение всех масс-хроматограмм в процессе проведения хромато-масс-спектрометрического анализа, обеспечивающее обработку результатов измерений, вывод и расчет масс-хроматограмм и количественный анализ.

Режим хроматографа

Колонка хроматографическая стальная длиной 50 мм, с внутренним диаметром 2,1 мм, зернением 1,8 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18.

Предколонка хроматографическая стальная длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18.

Температура колонки: 25 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (% по объему) в градиентном режиме.

Градиент потока элюента: до 1 мин – 5 : 95; к 3 мин – 70 : 30; к 5 мин – 95 : 5; к 10 мин – 95 : 5; к 12 мин – 5 : 95.

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

Длина волны: 300 нм.

Объем вводимой пробы: 5 $мм^3$.

Режим масс-спектрометра

Газ-осушитель – азот с температурой 320 °С, расход 10 $м^3$/мин.

Расход газа периферийного слоя 11 $м^3$/мин с температурой 250 °С.

Давление в распылителе 30 psi.

Напряжение ионизации 3 500 В.

Метод ионизации – электроспрей.

Режим ионизации – положительная.

Режим сканирования – мониторинг множественных реакций (MRM) с двумя MRM-переходами: 528→293 – переход количественного определения, энергия соударения 10 В; 528→249 – подтверждающий переход, энергия соударения – 15 В. Энергия фрагментации – 130 В, время сканирования – 50 мс.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор индоксакарба с концентрацией 1,0 мкг/см^3, соответственно разбавляют.

10. Обработка результатов

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

Альтернативная обработка результатов.

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

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

X – содержание индоксакарба в пробе, мг/кг;

$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мм;

$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мм;

A – концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;

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

m – масса анализируемого образца, г (см^3);

P – содержание индоксакарба в аналитическом стандарте, %.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предел 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 $r = 2{,}8 \times \sigma_r$.

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 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.

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

Контроль стабильности градуировочной характеристики для индоксакарба проводят при смене основного градуировочного раствора № 1 каждые 6 месяцев, при смене основного градуировочного раствора № 2 каждый месяц, при смене основных градуировочных растворов № 3, 4, 5 и 6 – каждые 15 суток, а также в начале и окончании каждой серии анализов.

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

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

$$A = \frac{(X - C)}{C} \cdot 100 \leq 2{,}62, \text{ где}$$

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

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

2,62 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 2,62 %, 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 индоксакарба, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 7.3.

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) результа тов 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 двух разных лабораториях, не должно превышать предел воспроизводимости (R):

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

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 индоксакарба из капусты белокочанной (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено индоксакарба, мг/кг	Обнаружено индоксакарба, мг/кг	Полнота извлечения, %
Капуста белокочанная	1,0	0,802 ± 0,0152	80,2
	2,0	1,679 ± 0,0471	84,0
	5,0	4,380 ± 0,0717	87,6
	10,0	8,085 ± 0,2352	80,9

Определение остаточных количеств индоксакарба в белокочанной капусте методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

Методические указания
МУК 4.1.3412—17

Ответственный за выпуск Н. В. Карташева

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

Подписано в печать 18.09.17

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25
Тираж 125 экз. Заказ 62

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
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

gost.e-ecolog.ru