Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пириметанила в бананах, луке, орехах и плодовых косточковых методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3345—16

Издание официальное

Москва • 2016

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 пиримета нила в бананах, луке, орехах и плодовых косточковых методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3345—16

ББК 51.23
О-62

О-62 **Определение** остаточных количеств пириметанила в бананах, луке, орехах и плодовых косточковых методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016.—18 с.

ISBN 978—5—7508—1508—1

1. Разработаны сотрудниками ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Т. В. Юдина, М. В. Ларькина, С. К. Рогачева, О. Е. Егорченкова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 17 декабря 2015 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 3 марта 2016 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 978—5—7508—1508—1

© Роспотребнадзор, 2016
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
3 марта 2016 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пириметанила в бананах, луке, орехах и плодовых косточковых методом капиллярной газожидкостной хроматографии

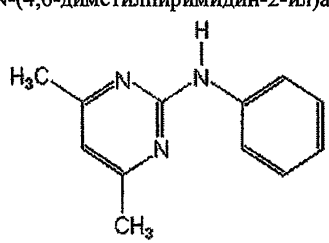
Методические указания МУК 4.1.3345—16

Свидетельство об аттестации № РОСС RU.0001.310430/0227.06.04.15.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации пириметанила в бананах, луке, орехах и плодовых косточковых в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Пириметанил N-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)анилин (ИЮПАК).



$C_{12}H_{13}N_3$

Молекулярная масса: 199,11.

Бесцветные кристаллы. Температура плавления 96,3 °С. Плотность 1,15 г/см^3 при 20 °С. Давление паров 2,2 МПа (при 25 °С). Растворимость в воде 121,0 г/л (25 °С, pH 7). Хорошо растворим в большинстве органических растворителях. Вещество стабильно при нормальных ус-

ловиях хранения и не гидролизуется в водном растворе при различных значениях температуры и pH.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 4 150—5 971 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 5 000 мг/кг.

Область применения. Пиримстанил – контактный фунгицид с местным системным эффектом, обладающий защитным и лечебным действием.

1. Погрешность измерений

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

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), $\pm\delta$ %, $P = 0,95$	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, %
Бананы	от 0,02 до 0,2 вкл.	50	3,7	5,2	11	15
Лук	от 0,02 до 0,2 вкл.	50	3,2	4,5	9	13
Орехи	от 0,02 до 0,2 вкл.	50	3,1	4,4	9	13
Плодовые косточковые	от 0,02 до 0,2 вкл.	50	3,4	4,8	10	14

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

Таблица 2

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, ±, %
Бананы	0,02	0,02—0,2	83,7	5,7	3,0
Лук	0,02	0,02—0,2	76,1	3,2	1,7
Орехи	0,02	0,02—0,2	84,4	4,0	2,1
Плодовые косточковые	0,02	0,02—0,2	80,8	4,8	2,6

2. Метод измерений

Метод основан на определении пириметанила с использованием капиллярной газожидкостной хроматографии с термоионным или масс-селективным детектором после извлечения вещества из анализируемых образцов ацетоном, очистке экстрактов, содержащих пириметанил, от коэкстрактивных компонентов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с силикагелем.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле 5×10^{-19} г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой

Газовый хроматограф с масс-селективным детектором и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой

Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и

с пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст.	
Весы аналитические с пределом взвешивания 110 г и пределом допустимой погрешности 0,001 г	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 вместимостью 2-50-2, 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Микропипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,1 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Микрошприц вместимостью 10 $мм^3$	
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Пириметанил, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,5 %	
Азот газообразный (чистота 99,999 %) в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Гелий хроматографический, вч, в баллонах	ТУ 0271-001-45905715—02
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
н-Гексан (гексан), для хроматографии	ТУ 6-09-06-657—84
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Калия перманганат, хч	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый (хлорид), хч, насыщенный водный раствор	ГОСТ 450—77
Кислота серная концентрированная, хч	ГОСТ 4204—77
Натрий сернокислый (сульфат натрия) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый (карбонат), хч	ГОСТ 83—79

Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), хч	ГОСТ 22300—76

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

3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства, материалы

Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-2851—78
Баня ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
Баня водяная	
Баня ультразвуковая	
Бумажные фильтры средней плотности	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронка делительная вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—03
Гомогенизатор бытовой	
Колбы плоскодонные вместимостью 100, 250, 500 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колбы круглодонные на шлифе (для упаривания) вместимостью 150 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Силикагель 66—200 меш для колоночной хроматографии	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающий вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические с носиком вместимостью 100, 150 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Термометр с диапазоном измерений от 0 до 55 °С и ценой деления 0,1 °С	ГОСТ 28498—90
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 15 м, внутренним диаметром 0,5 мм, содержащая сорбент диметилполиси-	

локсан – 100 % (толщина пленки сорбента 0,5 мкм)
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 15 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % фенилполисилоксана, 95 % диметилполисилоксана (толщина пленки сорбента 0,25 мкм)

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 по 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 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 «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576-03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, прошедших обучение, освоивших методику, владеющих техникой, имеющих опыт работы на газовом хроматографе и подтвердивших соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

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

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов и раствора внесения, установление градуировочной характеристики, приготовление смесей растворителей для экстракции и очистки экстрактов на колонке, подготовка колонки с силикагелем, проверка хроматографического поведения пириметанила.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. 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.

7.1.2. Очистка этилацетата.

7.1.2.1. Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %. Навеску (5 ± 0,1) г натрия углекислого в конической колбе растворяют в 40—60 $см^3$ дистиллированной воды. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора – 1 неделя.

7.1.2.2. Очистка этилацетата. Этилацетат промывают последовательно раствором натрия углекислого с массовой долей 5 %, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют. Срок хранения – 1 неделя.

7.1.3. Очистка ацетона. Ацетон перегоняют над небольшим количеством марганцевокислого калия и поташом (на 1 $дм^3$ ацетона 10 г перманганата калия и 2 г карбоната калия) и подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Приготовление смесей гексан–ацетон для очистки экстрактов на колонке с силикагелем

7.2.1. Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 9 : 1). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 90 см^3 гексана и 10 см^3 этилацетата, перемешивают.

7.2.2. Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 8 : 2). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 80 см^3 гексана и 20 см^3 этилацетата, перемешивают.

7.3. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.3.1. Исходный раствор пириметанила для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г пириметанила, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят им до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 2 месяцев.

7.3.2. Рабочий раствор № 1 пириметанила для градуировки и внесения (концентрация 20,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 10,0 см^3 исходного градуировочного раствора с концентрацией 100,0 мкг/см^3 (п. 7.3.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочий раствор для градуировки и внесения № 1 с концентрацией пириметанила 20,0 мкг/см^3.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.3.3. Рабочие растворы № 2—5 пириметанила для градуировки (концентрация 0,2—2,0 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 исходного раствора № 1 пириметанила для градуировки и внесения с концентрацией 20,0 мкг/см^3 (п. 7.3.2), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрациями пириметанила 0,2; 0,4, 1,0 и 2,0 мкг/см^3.

Эти растворы используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено» и контроля качества результатов измерений методом «добавок».

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площади пика от концентрации пи-

риметанила в растворе, устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 2 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков пиримета нила.

7.5. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстракта

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 20 см, внутренним диаметром 10—12 мм уплотняют тампоном из стекловаты, медленно выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 3 г силикагеля в 20 см^3 гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента, на который помещают слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку последовательно промывают 15 см^3 ацетона, затем 10 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 9 : 1, скорость прохождения растворителя 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

7.6. Проверка хроматографического поведения пиримета нила на колонке с силикагелем

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1,0 см^3 раствора № 5 пиримета нила для внесения с концентрацией 2,0 мкг/см^3 (п. 7.3.3), упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 3 см^3 смеси гексан–этилацетат (в объемном соотношении 9 : 1), выдерживают на УЗ-бане в течение 60 секунд, далее наносят на колонку, подготовленную по п. 7.5. Колбу обмывают дважды этой же смесью растворителей, порциями по 3 см^3, которые также наносят на колонку. Скорость прохождения растворителя через колонку – 1—2 капли в секунду.

Затем колонку промывают 40 см^3 смеси гексан–этилацетат (9 : 1, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Действующее вещество смывают 50 см^3 смеси гексан–этилацетат (8 : 2, по объему). Фракционно (по 10 см^3) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 2 см^3 смеси гексан–этилацетат (8 : 2, по объему), анализируют содержание пиримета нила по п. 9.4.

Фракции, содержащие пиримета нил, объединяют и вновь анализируют.

Устанавливают уровень вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый для очистки объем элюента.

Примечание. Проверку хроматографического поведения пиримета нила следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии сорбентов и растворителей.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТ Р 51603—2000 «Бананы свежие. Технические условия», ГОСТ Р51783—01 «Лук репчатый свежий, реализуемый. Технические условия», ГОСТ 31864—12 «Лук порей свежий, реализуемый в розничной торговле. Технические условия», орехи: ГОСТ 16833—71 «Ядро ореха грецкого. Технические условия», ГОСТ 16830—71 «Орехи миндаля сладкого. Технические условия», ГОСТ 16834—81 «Орехи фундука. Технические условия», ГОСТ 31852—12 «Орехи кедровые очищенные. Технические условия», плодовые косточковые: ГОСТ 21832—76 «Абрикосы свежие. Технические условия», ГОСТ 21833—76 «Персики свежие. Технические условия», ГОСТ 21920—76 «Слива и алыча крупноплодная свежие. Технические условия», ГОСТ 32286—13 «Сливы, реализуемые в розничной торговле. Технические условия», ГОСТ 21921—76 «Вишня свежая. Технические условия», ГОСТ 26313—84 «Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб» и «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051—79 от 21.08.79).

Отобранные пробы хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике в темноте не более 7 дней. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре не выше –18 °С.

Перед анализом образцы измельчают с помощью гомогенизатора.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

Образцы измельченных плодов массой 20 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 100 см^3 ацетона и выдерживают на аппарате для встряхивания 30 минут. Смесь отфильтровывают на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через бумажный фильтр средней плотности. Операцию повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 50 см^3 ацетона. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера. К объединенному экстракту добавляют 30 см^3 воды, упаривают смесь дробно до водного остатка при температуре бани не выше 40 °С. Далее проводят очистку по п. 9.2 и 9.3.

9.2. Очистка экстракта в системе несмешивающихся растворителей

К водному остатку, полученному по п. 9.1, добавляют 10 см^3 насыщенного раствора хлорида натрия, тщательно перемешивают, затем помещают его в делительную воронку вместимостью 250 см^3.

Вещество экстрагируют смесью гексан–этилацетат (в объемном соотношении 8 : 2) трижды в течение 2 минут, используя порции по 30 см^3, каждый раз фильтруя его через безводный сульфат натрия. Объединенный экстракт собирают в колбу для упаривания вместимостью 250 см^3. Экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха. Далее проводят очистку на колонке с силикагелем по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

Сухой остаток, полученный по п. 9.2, находящийся в колбе для упаривания, растворяют в 3 см^3 смеси гексан–этилацетат (в объемном соотношении 90 : 10), выдерживают на УЗ-бане 60 секунд и наносят на колонку с силикагелем, подготовленную по п. 7.5. Колбу ополаскивают дважды порциями смеси гексан–этиацетат в объемном соотношении 90 : 10 по 2,5 см^3 , которую также наносят на колонку. Скорость прохождения растворителя через колонку – 1—2 капли в секунду. Промывают пробу 40 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 90 : 10, элюат отбрасывают.

Пириметанил элюируют с колонки 50 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 80 : 20 со скоростью 1—2 капли в секунду, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 150 см^3, раствор упаривают досуха при температуре не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 2 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 80 : 20, помещают в ультразвуковую баню на 40—60 секунд и анализируют содержание пириметанила методом газожидкостной хроматографии по п. 9.4.

9.4. Условия хроматографирования

9.4.1. Газовый хроматограф, снабженный термоионным детектором.

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 15 м, внутренним диаметром 0,5 мм, содержащая сорбент диметилполисилоксан – 100 % (толщина пленки сорбента 0,5 мкм).

Температура: детектора – 320 °С;
испарителя – 260 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 130 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 170 °С, выдержка 2 мин, затем нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 260 °С.

Газ 1 (азот): давление 13 кПа, скорость 34,448 см/с, поток 3,593 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 3; сброс 5,5 $см^3$/мин, с первой минуты – 20,0 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 2 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 0,4—4,0 нг.

9.4.2. Хроматограф газовый с масс-селективным детектором (метод подтверждения).

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 15 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан, 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура детектора: квадруполь – 150 °С, источник – 230 °С, переходная камера – 280 °С.

Температура испарителя: 275 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 100 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 8 градусов в минуту до температуры 150 °С, нагрев колонки со скоростью 25 градусов в минуту до температуры 240 °С, выдержка 4 минут.

Газ 1 (гелий): поток в колонке 1,8 $см^3$/мин.

Давление – 15,667 *psi.*

Средняя линейная скорость – 45,158 см/с.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Режим сканирования – *SIM, m/z*: 198.

Линейный диапазон детектирования: 0,2—2,0 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор пириметанила с концентрацией 2,0 мкг/$см^3$, разбавляют ацетоном не более чем в 50 раз.

10. Обработка результатов анализа

Содержание пириметанила в пробе (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

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

X – содержание пириметанила в пробе, мг/кг;

A – концентрация пириметанила, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

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

m – масса анализируемого образца, г;

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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

При невыполнении условия 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 пириметанила в пробе менее 0,02 мг/кг*»*.

* 0,02 мг/кг – предел обнаружения пириметанила в бананах, луке, орехах и плодовых косточковых.

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 трех образцов концентраций для градуировки, содержание пириметанила в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,2 до 2,0 мкг/см^3.

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

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq B, \text{ где} \qquad (1)$$

X – концентрация пириметанила в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

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

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

Если величина расхождения (А) 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 пириметанила, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.4.

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

$$|K_к| \leq K, \qquad (2)$$

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):

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

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 пириметанила в бананах, луке, орехах и плодовых косточковых методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3345—16

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

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

Подписано в печать 27.12.16

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25
Тираж 125 экз. Заказ 77

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