Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение остаточного содержания действующих веществ пестицидов в воде, почве, растительном сырье и пищевых продуктах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2990—12; 4.1.2992—12

Издание официальное

Москва • 2012

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение остаточного содержания действующих веществ пестицидов в воде, почве, растительном сырье и пищевых продуктах

Сборник методических указаний
по методам контроля
МУК 4.1.2990—12; 4.1.2992—12

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** остаточного содержания действующих веществ пестицидов в воде, почве, растительном сырье и пищевых продуктах: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012.—35 с.

ISBN 978—5—7508—1103—8

1. Разработаны ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии Россельхоза-кадемии: (Дубовая Л. В., Макеев А. М.).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22.12.2012 № 2).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 19 марта 2012 г.

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 978—5—7508—1103—8

© Роспотребнадзор, 2012
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012

Содержание

Измерение остаточного содержания пиримстанила в воде, почве, картофеле, винограде, землянике, томатах, семечковых плодовых культурах, виноградном, томатном и яблочном соках методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2990—12 4

Измерение остаточного содержания флуопирама в картофеле, винограде, землянике, томатах, семечковых плодовых культурах, виноградном, томатном и яблочном соках методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 2992—12 21

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
19 марта 2012 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение остаточного содержания флуопирама в картофеле, винограде, землянике, томатах, семечковых плодовых культурах, виноградном, томатном и яблочном соках методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2992—12

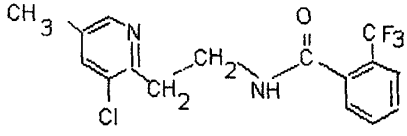
Свидетельство о метрологической аттестации от 29.09.2011 № 01.00225/205-668—11.

1. Назначение и область применения

Настоящий документ устанавливает процедуру измерений массовой доли флуопирама в клубнях картофеля, винограде, землянике, томатах, яблоках, виноградном, томатном и яблочном соках в диапазоне 0,01—0,1 млн$^{-1}$ (мг/кг) методом капиллярной газожидкостной хроматографии.

Название вещества по номенклатуре ИСО: Флуопирам

Название вещества по номенклатуре ИЮПАК: N-{2-[3-хлор-5-(трифторметил)пиридин-2-ил]этил}-2-(трифторметил)бензамид



$C_{16}H_{11}ClF_6N_2O$
Мол. масса: 396,7

Белый порошок без запаха. Температура плавления: 117,5 °С. Давление паров при 20 °С: $1,2 \times 10^{-6}$ Па. Коэффициент распределения н-октанол/вода при 40 °С: K_{ow} log P = 3,3 (pH 6,5). Растворимость (г/дм^3) при 20 °С: ацетон, дихлорметан, метанол, этилацетат – все более 250, толуол – 62,2 , гептан – 0,66 , вода – 0,016.

Область применения

Флуопирам – новый фунгицид из класса пиридинил-этилбензамидов. Он эффективен в борьбе с возбудителями мучнистой росы, серой гнили, склеротиниоза и монилиального ожога на виноградниках, посадках семечковых и косточковых плодовых, овощных и полевых культурах. Механизм его действия связан с ингибированием комплекса II в электронтранспортной цепи митохондрий.

Проходит регистрационные испытания в Российской Федерации в качестве фунгицида в составе смесевого препарата на посадках картофеля, винограда, земляники, томатов открытого и защищенного грунта, в яблоневых и грушевых садах с нормой расхода от 60 до 180 г д.в./га.

Гигиенические нормативы для флуопирама в картофеле, винограде, землянике, томатах и яблоках в России и странах ЕС не установлены. Чувствительность разработанного в странах ЕС метода анализа флуопирама для указанных выше культур 0,01 млн$^{-1}$ (мг/кг).

2. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений не превышает значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Анализируемый объект	Диапазон измерений массовой доли флуопирама, млн$^{-1}$ (мг/кг)	Показатель точности (границы относительной погрешности), ±δ, % при $P = 0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, $P = 0,95$, $n = 2$	Критическая разность для результатов анализа, полученных в двух лабораториях, $CD_{0,95}$, % ($n_1 = n_2 = 2$)
1	2	3	4	5	6	7
Виноград	От 0,010 до 0,05 вкл.	45	12	18	33	44
	Св. 0,05 до 0,10 вкл.	32	8	12	22	29

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
Виноградный сок	От 0,010 до 0,05 вкл.	60	15	23	42	57
	Св. 0,05 до 0,10 вкл.	45	10	15	28	37
Земляника	От 0,010 до 0,05 вкл.	60	15	23	42	57
	Св. 0,05 до 0,10 вкл.	40	9	14	25	35
Картофель	От 0,010 до 0,05 вкл.	50	12	18	33	44
	Св. 0,05 до 0,10 вкл.	35	8	12	22	29
Томаты	От 0,010 до 0,05 вкл.	60	14	21	39	51
	Св. 0,05 до 0,10 вкл.	42	10	15	28	37
Томатный сок	От 0,010 до 0,05 вкл.	60	14	21	39	51
	Св. 0,05 до 0,10 вкл.	36	9	14	25	35
Яблоки	От 0,010 до 0,05 вкл.	55	12	18	33	44
	Св. 0,05 до 0,10 вкл.	30	8	12	22	29
Яблочный сок	От 0,010 до 0,05 вкл.	46	12	18	33	44
	Св. 0,05 до 0,10 вкл.	32	8	12	22	29

3. Метод измерений

Метод основан на экстракции флуопирама из клубней картофеля, ягод винограда и земляники, плодов томата, яблок ацетоном, из соков смесью гексан–этилацетат с объемным соотношением 8 : 2, очистке экстрактов, содержащих флуопирам, от коэкстрактивных компонентов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с силикагелем, разделениии компонентов очищенных экстрактов методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) при программировании температуры с последующим измерением содержания флуопирама с использованием электронозахватного детектора (ЭЗД) и обработкой хроматограмм методом абсолютной градуировки.

4. Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам *

4.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл 2000М» с ЭЗД (СКБ «Хроматэк», Россия)	
Весы аналитические «Sartorius 6110» с наибольшим пределом взвешивания 110 г	ГОСТ Р 53228—2008
Весы лабораторные «Metler P-160» с наибольшим пределом взвешивания 160 г	ГОСТ Р 53228—2008
Набор гирь	ГОСТ 7328—2001
Колбы мерные вместимостью 2-100-2; 2-1 000-2	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 1-1-2-1; 1-1-2-2; 1-2-2-5; 1-2-2-10	ГОСТ 29227—91
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой П-2-5-0,1; П-2-10-0,2	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные 1-25; 1-50; 1-100; 1-500; 1-1 000	ГОСТ 1770—74
Микрошприц МШ-1Ф	ТУ 64-1-2850

4.2. Реактивы

Флуопирам (CAS 658066-35-4) с содержанием основного вещества не менее 99,1 % («Байер», Германия)	
Этиловый эфир уксусной кислоты, квалификации ч	ГОСТ 22300—76
Ацетон, квалификации чда	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная или деионизированная	ГОСТ 6709—79
н-Гексан, квалификации хч	ТУ 6-09-3375—78
Калий углекислый, квалификации хч	ГОСТ 4221—76
Калия перманганат, квалификации хч	ГОСТ 20490—75
Кальция хлорид, квалификации хч	ГОСТ 4161—77
Кислота серная, квалификации хч	ГОСТ 4204—77
Натрий углекислый, квалификации хч	ГОСТ 83—79
Натрий серно-кислый, безводный, квалификации хч	ГОСТ 4166—76

4.3. Вспомогательные устройства, материалы

Азот газообразный (баллон), квалификации осч	ГОСТ 9293—74

Ванна ультразвуковая, модель D-50 («Branson Instr. Co.», США)	
Дистиллятор «Cyclon III», модель 4 BD («Fistreem», Великобритания)	
Установка «Elgastat B 114» с патроном «Elgacan B 114» для получения деионизированной воды («Elga», Великобритания)	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки делительные вместимостью 100 см^3	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные стеклянные	ГОСТ 25336—82
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10 и 100 см^3	ГОСТ 9737—93
Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая ZB-5 (типа SE-52), длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,5 мкм («Phenomenex», США)	
Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 20 см, внутренним диаметром 8—10 мм	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 («Buchi», Швейцария)	ТУ 25-11-917—76
Силикагель 60 (0,063—0,2 мм) для колоночной хроматографии («Мерк», Германия)	
Стаканы химические вместимостью 100 и 500 см^3	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Установка для перегонки растворителей с дефлегматором	ГОСТ 9737—93 (ИСО 641—75)
Фильтры бумажные «красная лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77

* **Примечание.** Допускается применение средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов иных производителей с аналогичными техническими и метрологическими характеристиками.

5. Требования безопасности, охраны окружающей среды

5.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007—76, 12.1.005—88.

5.2. При проведении анализов горючих и вредных веществ соблюдают требования противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91,

в наличии должны быть средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—90. Обучение работающих правилам безопасности труда проводят согласно ГОСТ 12.0.004—90.

5.3. При выполнении измерений с использованием хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5.4. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.51313—03 и 2.2.5.2308—07.

6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие высшее или специальное химическое образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения газохроматографического анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы контроля.

7. Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия.

7.1 Условия приготовления растворов и подготовки проб к анализу

– температура воздуха	(20 ± 5) °С;
– атмосферное давление	84—106 кПа;
– относительная влажность воздуха, не более	80 %.

7.2 Условия хроматографического анализа

Температура термостата испарителя	260 °С;
Температура термостата детектора	280 °С.
Режим программирования температуры колонки:	
– начальная температура	160 °С;
– изотермический режим при 160 °С	2 мин;
– скорость подъема температуры:	
в диапазоне от 160 до 235 °С	25 °С/мин;
в диапазоне от 235 до 245 °С	3 °С/мин;
– изотермический режим при 245 °С	3 мин;
– скорость подъема температуры	
в диапазоне от 245 до 270 °С	20 °С/мин;
– изотермический режим при 270 °С	5 мин.

Расход газов:	
газа-носителя (азот)	2,3 $см^3$/мин;
поддувочного газа через детектор	25 $см^3$/мин.
Деление потока:	1 : 3.
Объем вводимой пробы:	1 $мм^3$.
Время удерживания флуопирама:	(8,14 ± 0,2) мин.
Линейный диапазон детектирования:	0,01—0,1 нг.

8. Подготовка к выполнению измерений

Перед проведением измерений проводят следующие операции: очистку органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовку колонки с силикагелем, градуировку хроматографа.

8.1. Очистка органических растворителей

8.1.1. Очистка н-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до прекращения окрашивания последней в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

Срок хранения – 1 неделя.

8.1.2. Очистка этилацетата

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.

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.

8.1.3. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над перманганатом калия и поташом (на 1 $дм^3$ ацетона 10 г $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3). Срок хранения – 1 неделя.

8.2. Кондиционирование хроматографической колонки

Капиллярную кварцевую колонку ZB-5 (типа SE-52) устанавливают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, кондициони-

руют при температуре 290 °С и скорости газа-носителя 2 $см^3$/мин в течение 8—10 часов.

8.3. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстракта

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 20 см и внутренним диаметром 8—10 мм уплотняют тампоном из стекловаты, медленно выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 3 г силикагеля в 10 $см^3$ гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку промывают последовательно 20 $см^3$ ацетона и 10 $см^3$ гексана со скоростью 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

8.4. Определение объема элюента, необходимого для полного вымывания флуопирама из колонки с силикагелем

При отработке методики или поступлении новой партии силикагеля проводят определение объема элюента, необходимого для полного вымывания флуопирама из колонки с силикагелем.

В круглодонную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 0,5 $см^3$ градуировочного раствора флуопирама с массовой концентрацией 1 мкг/$см^3$ (п. 8.5.2) в смеси гексан–этилацетат с объёмным соотношением 8 : 2 и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси гексан–этилацетат с объёмным соотношением 8 : 2, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонку с силикагелем, подготовленную по п. 8.3. Промывают колонку 40 $см^3$ смеси гексан–этилацетат с объёмным соотношением 8 : 2 со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Затем через колонку пропускают 50 $см^3$ смеси гексан–этилацетат с объёмным соотношением 7 : 3, отбирая последовательно по 5 $см^3$ элюата. Каждую фракцию упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С, сухие остатки растворяют в 2 $см^3$ смеси гексан–этилацетат с объёмным соотношением 8 : 2, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и затем хроматографируют в соответствии с п. 7.2.

По результатам обнаружения флуопирама в каждой из фракций определяют объем смеси гексан–этилацетат с объёмным соотношением 7 : 3, необходимый для полного вымывания флуопирама из колонки.

8.5. Приготовление градуировочных растворов

8.5.1. Приготовление исходного градуировочного раствора флуопирама с массовой концентрацией 100 мкг/$см^3$.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают (0,0100 ± 0,0001) г флуопирама, растворяют в 30—40 $см^3$ этилацетата, доводят объем раствора до метки этилацетатом, тщательно перемешивают.

Раствор хранят при температуре не выше минус 18 °С не более 2 месяцев.

8.5.2. Приготовление градуировочного раствора флуопирама с массовой концентрацией 1 $мкг/см^3$ (раствор № 1).

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 1 $см^3$ исходного градуировочного раствора флуопирама с массовой концентрацией 100 $мкг/см^3$ (п. 8.5.1), разбавляют смесью гексан–этилацетат с объёмным соотношением 8 : 2 до метки. Этот раствор используют для приготовления градуировочных растворов № 2—5.

При оценке полноты извлечения флуопирама для внесения в образцы используют ацетоновые растворы вещества.

Градуировочный раствор № 1 и ацетоновые растворы флуопирама хранят при температуре не выше минус 18 °С в течение месяца.

8.5.3. Приготовление градуировочных растворов флуопирама с массовой концентрацией 0,01—0,1 $мкг/см^3$ (растворы № 2—5).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ помещают 1, 2, 5 и 10 $см^3$ градуировочного раствора № 1 флуопирама с массовой концентрацией 1 $мкг/см^3$ (п. 8.5.2), доводят до метки смесью гексан–этилацетат с объёмным соотношением 8 : 2, тщательно перемешивают, получают градуировочные растворы № 2—5 с массовой концентрацией флуопирама 0,01, 0,02, 0,05 и 0,1 $мкг/см^3$ соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед использованием.

8.6. Градуировка хроматографа

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика ($мВ \cdot с$) от массовой концентрации флуопирама в растворе ($мкг/см^3$), устанавливают методом абсолютной градуировки по 4 градуировочным растворам (п. 8.5.3).

В инжектор хроматографа вводят по 1 $мм^3$ каждого градуировочного раствора (п. 8.5.3) и анализируют при условиях хроматографирования по п. 7.2. Каждый раствор хроматографируют дважды. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать предел повторяемости *r*.

По полученным данным строят градуировочную характеристику.

8.7. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировки проводят не реже 1 раза в три месяца, а также при смене реактивов или изменении условий анализа.

Для контроля стабильности используют вновь приготовленные градуировочные растворы с массовой концентрацией исследуемого вещества в начале, середине и в конце диапазона измерений, которые анализируют в точном соответствии с методикой.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждого контрольного образца выполняется условие:

$$\frac{\left|S_{изм} - S_{гр}\right|}{S_{гр}} \cdot 100 \le K_{гр}, \text{ где} \qquad (1)$$

$S_{изм}$, $S_{гр}$ – значение площади пика флуопирама в образце для контроля, измеренное и найденное по градуировочной характеристике соответственно, усл. ед.;

$K_{гр}$ – норматив контроля, $K_{гр} = 0{,}5 \cdot \delta$, где

$\pm \delta$ – границы относительной погрешности, %, (табл. 1).

Если условие стабильности не выполняется только для одного образца, то повторно анализируют этот образец для исключения результата, содержащего грубую ошибку.

Если градуировка нестабильна, выясняют причины нестабильности и повторяют контроль стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировки прибор градуируют заново.

9. Отбор, хранение и подготовка проб

Отбор проб производят в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.1979 № 2051—79) и правилами, определенными ГОСТ 25896—83 «Виноград свежий столовый. ТУ», ГОСТ 25892—83 «Сок виноградный. ТУ», ГОСТ 27572—87 «Яблоки свежие для промышленной переработки», ГОСТ 1725—85 «Томаты свежие. Требования при заготовке, поставке и реализации», ГОСТ 51808—2001 «Картофель свежий продовольственный, реализуемый в розничной торговой сети. ТУ», ГОСТ 7176—85 «Картофель свежий продовольственный, заготовляемый и поставляемый. ТУ», ГОСТ 26832—86 «Картофель свежий для переработки на продукты питания. ТУ», ГОСТ 6014—68 «Кар-

тофель свежий для переработки». ТУ», ГОСТ 6828—89 «Земляника свежая. Требования при заготовках, поставках и реализации».

Пробы клубней, ягод и плодов хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более суток; для длительного хранения пробы замораживают и хранят при температуре не выше минус 18 °С не более 6 месяцев. Пробы сока хранят при температуре (0—4) °С в герметичной упаковке не более недели, при температуре не выше минус 18 °С в течение 2 месяцев. Перед проведением анализа плоды, клубни и ягоды измельчают.

9.1. Экстракция флуопирама

9.1. Экстракция флуопирама из проб клубней, плодов, ягод

Пробу измельченного растительного материала массой 20 г помещают в стакан гомогенизатора вместимостью 500 $см^3$, добавляют 100 $см^3$ ацетона и гомогенизируют 3 мин при 10 000 об./мин. Гомогенат фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу Бунзена вместимостью 250 $см^3$. Осадок на фильтре промывают 50 $см^3$ ацетона. Экстракт и промывную жидкость переносят в химический стакан, перемешивают, измеряют объем раствора. Отбирают $^1/_4$ объема экстракта (эквивалентного 5 г пробы), переносят в круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$ и добавляют 30 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С до водной фазы (не менее 20 $см^3$), которую переносят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.

9.1.2. Экстракция флуопирама из проб сока

Навеску (10 г) свежевыжатого сока помещают в химический стакан вместимостью 100 $см^3$, приливают 80 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают, измеряют объем раствора и ½ его часть (эквивалентную 5 г образца) переносят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К экстрактам, полученным по пп. 9.1.1 и 9.1.2 и помещенным в делительные воронки, приливают по 30 $см^3$ смеси гексан–этилацетат с объемным соотношением 8 : 2, содержимое интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз органический слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия в круглодонную колбу вместимо-

стью 100 см^3. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя 30 и 20 см^3 смеси гексан–этилацетат с объемным соотношением 8 : 2. Объединенную органическую фракцию упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухой остаток экстракта сока растворяют в 5 см^3 смеси гексан–этилацетат с объемным соотношением 8 : 2, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и анализируют на содержание флуопирама по 10. Сухие остатки экстрактов клубней, ягод и плодов подвергают дополнительной очистке на колонке с силикагелем по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

Сухие остатки экстрактов клубней, ягод и плодов, полученные по п. 9.2, растворяют в 2 см^3 смеси гексан–этилацетат с объемным соотношением 8 : 2, помещая в ультразвуковую ванну на 2 мин. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 8.3. Колбу обмывают 2 см^3 смеси гексан–этилацетат с объемным соотношением 8 : 2, которые также наносят на колонку. Колонку промывают 40 см^3 смеси гексан–этилацетат с объемным соотношением 8 : 2 со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Флуопирам элюируют из колонки 40 см^3 смеси гексан–этилацетат с объемным соотношением 7 : 3, собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3. Раствор упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухой остаток экстрактов клубней, плодов и ягод растворяют в 5 см^3 смеси гексан–этилацетат с объемным соотношением 8 : 2, помещая в ультразвуковую ванну на 2 мин, и анализируют на содержание флуопирама по п. 10.

Полнота извлечения флуопирама при проведении всех операций подготовки пробы не менее 84 % для проб клубней, плодов, ягод и сока.

10. Выполнение измерений

10.1. В инжектор хроматографа вводят 1 мм^3 очищенного экстракта анализируемой пробы (пп. 9.1—9.3), анализируют при условиях п. 7.2 и регистрируют хроматограмму. Каждый экстракт хроматографируют дважды.

10.2. Для каждой пробы клубней, ягод, плодов и сока повторяют операции по пп. 9.1—9.3, 10.1.

11. Обработка результатов измерений

11.1. Для обработки результатов хроматографического анализа используют программу сбора и обработки хроматографической информации «Хроматэк Аналитик», версия 1.20.

Альтернативная обработка результатов.

По градуировочной характеристике находят значение массовой концентрации флуопирама в экстрактах, C, мкг/см^3.

Массовую долю флуопирама X (млн$^{-1}$) в пробах клубней, ягод, плодов и сока рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V_{экстр}}{0,84 \cdot m}, \text{ где} \qquad (2)$$

C – значение массовой концентрации флуопирама в экстракте, мкг/см^3;

$V_{экстр}$ – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

m – масса анализируемой части пробы, соответствующая доле экстракта, использованной для очистки на колонке с силикагелем и последующего хроматографического определения, г;

0,84 – коэффициент извлечения флуопирама, учитывающий все процедуры подготовки пробы.

11.2. За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости:

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

X_1, X_2 – результаты параллельных определений массовой доли флуопирама, млн$^{-1}$;

r – значение предела повторяемости, % (табл. 1).

Если условие (3) не выполняется, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями методики измерений.

11.3. Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\overline{X} \pm 0,01\,\delta\overline{X}, \text{ при } P = 0,95, \text{ где}$$

$\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми по п. 11.2 (млн$^{-1}$);

$\pm\,\delta$ – границы относительной погрешности измерений, % (табл. 1).

В случае если полученный результат измерений ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, результат анализа представляют в виде:

«*массовая доля флуопирама в картофеле, томатах, винограде, землянике, яблоках, виноградном, томатном и яблочном соках менее 0,01 млн$^{-1}$ (более 0,1 млн$^{-1}$)*».

Экстракты, при хроматографировании которых получают аналитический сигнал флуопирама, превышающий аналитический сигнал, получаемый при хроматографировании градуировочного раствора с массовой концентрацией 0,1 мкг/см^3, разбавляют, но не более чем в 10 раз, и анализируют в соответствии с данной методикой.

12. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

12.1. Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

а) при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;

б) при проверке совместимости результатов измерений, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации лабораторий и инспекционного контроля).

12.2. Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости каждая лаборатория использует пробы, оставленные на хранение.

12.3. Приемлемость результатов измерений, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле:

$$\frac{2 \cdot \left| C_{cp1} - C_{cp2} \right| \cdot 100}{(C_{cp1} + C_{cp2})} \leq CD_{0,95}, \text{ где} \qquad (4)$$

C_{cp1}, C_{cp2} – средние значения массовой доли, полученные в первой и второй лабораториях, млн$^{-1}$;

$CD_{0,95}$ – значение критической разности, % (табл. 1).

Если критическая разность не превышена, то приемлемы оба результата измерений, проводимых двумя лабораториями, и в качестве окончательного результата используют их среднеарифметическое значение. Если критическая разность превышена, то выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (п. 5.3.3).

При разногласиях руководствуются ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (п. 5.3.4).

13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 («Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений»), используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости по п. 6.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 и показателя правильности по п. 6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

14. Разработчики

Дубовая Л. В., науч. сотр.; Макеев А. М., зав. лаб., канд. биол. наук. (ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии Россельхозакадемии).

Измерение остаточного содержания действующих веществ пестицидов в воде, почве, растительном сырье и пищевых продуктах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2990—12; 4.1.2992—12

Редактор Н. Е. Акопова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 7.09.12

Формат 60x88/16 Печ. л. 2,25

Тираж 200 экз. Заказ 53

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
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

gost.e-ecolog.ru