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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по методам контроля

Сборник
МУК 4.1.2593—10; 4.1.2595—10; 4.1.2673—10; 4.1.2674—10; 4.1.2680—2682—10; 4.1.2685—10; 4.1.2686—10; 4.1.2688—10; 4.1.2689—10; 4.1.2691—10

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
М54

М54 Методические указания по методам контроля: Сборник.— М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010.—179 с.

ББК 51.21

© Роспотребнадзор, 2010
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010

Содержание

Определение остаточных количеств Флурохлоридона в почве, семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2593—10 4

Определение остаточных количеств имидаклоприда в томатном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2595—10 21

Определение остаточных количеств дитианона в ботве и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2673—10 35

Определение остаточных количеств бифентрина в семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2674—10 47

Определение остаточных количеств метазахлора в капусте методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2680—10 59

Определение остаточных количеств пиклорама в семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2681—10 71

Определение остаточных количеств тетраконазола в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2682—10 87

Измерение концентраций топрамезона в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2685—10 101

Определение остаточных количеств Бета-цифлутрина в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2686—10.....115

Определение остаточных количеств азоксистробина в зеленой массе, семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2688—10.....135

Определение остаточных количеств диметоморфа в ягодах винограда и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2689—10.....149

Определение остаточных количеств ацетамиприда в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2691—10 163

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств метазахлора в капусте методом капиллярной газожидкостной хроматографии

МУК 4.1.2680—10

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств метазахлора в капусте методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010.—12 с.

1. Разработаны сотрудниками ГНУ Всероссийского НИИ защиты растений. Санкт-Петербург (В. И. Долженко, И. А. Цибульская, А. С. Комарова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 10.06.2010 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 2 августа 2010 г.

4. Введены в действие с 1 октября 2010 г.

5. Введены впервые.

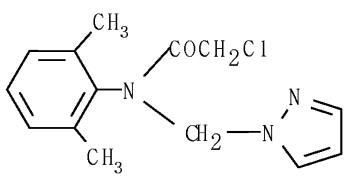
УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
02 августа 2010 г.
Дата введения: 1 октября 2010 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств метазахлора в капусте методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2680—10

Название действующего вещества по ICO: Метазахлор
Название по IUPAC: 2-хлор-N-(пиразол-1-илметил)ацет-2',6'-ксилидид
Структурная формула:



Мол. масса: 277.8
Брутто формула: $C_{14}H_{16}ClN_3O$

Химически чистый метазахлор представляет собой желтоватые кристаллы с $T_{пл}$ 85°С, давление паров 0,095 мПа.

Коэффициент распределения в системе н-октанол-вода K_{ow} logP = 2,13 (pH 7,22 °С).

Растворимость: в воде 430 мг/л (20 °С); ацетон, хлороформ > 1000, этилацетат 590, этанол 200, все в г/кг (20 °С).

Стабилен как минимум 2 года при 40 °С.

$ЛД_{50}$ для крыс 2150 мг/кг.

Область применения: гербицид, предназначен для борьбы с однолетними злаковыми и двудольными сорняками.

Гигиенические нормативы: МДУ в капусте 0,02 мг/кг.

1. Метрологическая характеристика метода

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 таблице 1, для соответствующих диапазонов концентраций.

Метрологическая характеристика метода представлена в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Объект анализа	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Норматив точности (граница относительной погрешности), ± δ, %	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Капуста	0,01—0,1	≤ 50	5	14	42

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для полного диапазона концентраций (n = 20) приведены в таблице 2.

Таблица 2

Полнота извлечения метазахлора, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для n = 20, P = 0,95

Объект анализа	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
капуста	0,01	0,01—0,1	88	5,2	9,8

2. Метод измерения

Методика основана на определении метазахлора методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием электронозахватного детектора после его извлечения из образцов органическим растворителем, очистке путем перераспределения между двумя жидкими

фазами и дополнительной очистке на патроне с силикагелем. Идентификация метазахлора проводится по времени удерживания, количественное определение – методом абсолютной калибровки.

Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования.

3. Средства измерения, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерения

Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Весы технические ВЛКТ-500	ГОСТ 24104—2001
Газовый хроматограф «Кристалл 2000М» с ДЭЗ	
Колбы мерные на 25, 50, 100 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Микрошприц МШ-10, МШ-10М	ТУ 2-833-106
Пипетки градуированные	ГОСТ 29227—91
Цилиндры мерные на 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 23932—90

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

В обычных условиях пиклорам и его препараты устойчивы, с основаниями пиклорам образует хорошо растворимые в воде соли.

3.2. Реактивы

Ацетон, хч	ТУ 6-09-3513—82
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
н-Гексан, свежеперегнанный, ч	ТУ6-09-3375—78
Метазахлор с содержанием основного компонента 99,9 %	
Натрий сернокислый безводный, свежепрокаленный, чда	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Этилацетат, хч	ГОСТ 22300—76
Элюент № 1 – этилацетат : гексан (19 : 1 по объему).	
Элюент № 2 – этилацетат : гексан (9 : 1 по объему)	
Элюент № 3 – этилацетат : гексан (8 : 2 по объему).	

Допускается использование реактивов квалификацией не ниже указанных.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Ванна ультразвуковая УЗВ/100 ТН	
Воронки лабораторные В-75-110	ГОСТ 25336—82
Воронки делительные ВД-3-500	ГОСТ 8613—75
Капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой НР-1, толщина слоя 0,25 мкм	
Колбы круглодонные на шлифах КШ50 29/32 ТС	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные на шлифах КШ100 29/32 ТС	ГОСТ 25336—82Е
Концентрирующие патроны ДИАПАК СИЛИКАГЕЛЬ	
Пробирки с притертыми пробками на 5, 10 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Ротационный вакуумный испаритель Büchi R-200/205 (Швейцария)	
Фильтры бумажные «красная лента»	ТУ 6.091678—86

Допускается использование другого вспомогательного оборудования с техническими характеристиками не хуже указанных.

4. Требования безопасности

4.1. При проведении работы необходимо соблюдать требования техники безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами (ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.007). Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

При выполнении измерений с использованием газового хроматографа и работе с электроустановками соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. 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».

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом газожидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений выполняют 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. Отбор проб и хранение

Отбор проб капусты проводят в соответствии с ГОСТ 1724—85 «Капуста белокочанная свежая. Заготовка и поставка» или ГОСТ 7967—87 «Капуста краснокочанная свежая. Заготовка и поставка». Для длительного хранения образцы капусты помещают в герметично закрытый двойной полиэтиленовый пакет и хранят в морозильной камере с температурой –18 °С.

8. Подготовка к определению

8.1. Кондиционирование колонки

Капиллярную колонку перед анализом кондиционируют в токе азота при температуре 250 °С до установления нулевой линии.

8.2. Приготовление рабочих растворов

Насыщенный раствор NaCl

В коническую колбу на 250 $см^3$ наливают 150 $см^3$ дистиллированной воды и насыпают в нее хлористый натрий при постоянном перемешивании до тех пор, пока осадок не перестанет растворяться. Колбу выдерживают в течение 30 мин при комнатной температуре, периодически помешивая раствор. Если осадок растворился, добавляют еще хлористого натрия и процедуру повторяют до образования стойкого осадка.

8.3. Приготовление градуировочных растворов

Точную навеску метазахлора (0,010 ± 0,001 г) помещают в мерную колбу объемом 100 см^3, растворяют в гексане, доводят до метки и получают основной раствор с концентрацией 100 мкм/мл.

Градуировочные растворы с концентрациями 1,0, 0,5, 0,2, 0,1 мкг/см^3 готовят из стандартного раствора методом последовательного разбавления гексаном по объему. Для приготовления раствора с концентрацией 1,0 мкг/см^3 в мерную колбу на 100 см^3 вносят 1 см^3 основного раствора и доводят до метки гексаном. Для получения градуировочных растворов с концентрациями 0,5, 0,2, 0,1 мкг/см^3 разбавляют предыдущий раствор (1 мкг/см^3) в 2, 5 и 10 раз.

Все растворы хранят в холодильнике не больше одного месяца.

8.4. Построение градуировочной характеристики

Для построения градуировочного графика в хроматограф вводят по 1 мм^3 каждого из градуировочных растворов (3 параллельных определения для каждой концентрации, не менее 4-х точек по диапазону измеряемых концентраций), измеряют высоты или площади пиков и строят график зависимости среднего значения высоты или площади пика от концентрации метазахлора в градуировочном растворе (мкг/см^3).

Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_к|}{C} \cdot 100 \le \lambda_{контр.}, \text{ где}$$

C – аттестованное значение массовой концентрации метазахлора в градуировочном растворе;

$C_к$ – результат контрольного измерения массовой концентрации метезахлора в градуировочном растворе;

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, %. ($\lambda_{контр.}$ = 8 % при P = 0,95).

9. Проведение определения

9.1. Определение метазахлора в капусте

Навеску измельченных кочанов капусты (20 ± 0,1) г помещают в коническую колбу, заливают 50 см^3 50 %-ого водного ацетона и экстрагируют метазахлор в ультразвуковой ванне в течение 10 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр «красная лента», остаток с фильтра переносят обратно в колбу и экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 50 см^3 50 %-ого водного ацетона. От объединенного фильтрата берут аликвоту 1/2, соответствующую 10 г навески, и упаривают её на ротационном испарителе до водного остатка при температуре не выше 40 °С. К остатку добавляют 10 см^3 насыщ. раствора NaCl, доводят объём до 50 см^3 дистиллированной водой и переносят в делительную воронку. Метазахлор трижды экстрагируют гексаном по 25 см^3. После разделения фаз органический слой собирают в круглодонную колбу, фильтруя через слой безводного сульфата натрия (10 г). Гексан упаривают на ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухой остаток очищают на патроне с силикагелем (п. 9.2).

9.2. Очистка проб на патронах с силикагелем

Очистку проводят на концентрирующем патроне ДИАПАК СИЛИКАГЕЛЬ. Патрон промывают 3 см^3 гексана.

Сухой остаток, полученный при упаривании очищенных по п. 10.1.экстрактов, количественно переносят тремя порциями по 1 см^3 гексана в патрон. Промывают патрон последовательно 2 см^3 гексана, 20 см^3 элюента № 1 (гексан – этилацетат 19 : 1). Фильтрат отбрасывают. Метазахлор элюируют последовательно 10 см^3 элюента № 2 (гексан – этилацетат 9 : 1) и 5 см^3 элюента № 3 (гексан – этилацетат 8 : 2). Элюат собирают в грушевидную колбу и упаривают на ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 гексана и 1 мм^3 вводят в испаритель хроматографа.

9.3. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф «Кристалл 2000М» с ДЭЗ; колонка кварцевая капиллярная, длина 30 м, диаметр 0,32 мм с неподвижной фазой НР-1 (0,25 мкм); температура термостата колонки в программируемом режиме от 140 °С (1 мин) до 180 °С со скоростью 20 °С/мин; температура испарителя 250 °С, температура детектора 300 °С; газ-носитель – азот, расход газа-носителя 52,5 мл/мин (давление 90 кПа), сброс – 50 мл/мин, поддув в ДЭЗ – 30 мл/мин, деление потока 1 : 20; хроматографируемый

объем 1 мм^3, анализируемый объем 1 см^3. Время удерживания метазахлора 9 мин 05 сек ± 5 сек.

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки, содержание метазахлора в образце капусты (X, мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{H_2 \cdot C \cdot V}{H_1 \cdot P}, \text{ где}$$

H_1 – высота (площадь) пика метазахлора в стандартном растворе, мм (мв·сек);

H_2 – высота (площадь) пика метазахлора в анализируемой пробе, мм (мв·сек);

V – объём пробы, подготовленной для хроматографического анализа, см^3;

P – навеска анализируемого образца, г;

C – концентрация стандартного раствора метазахлора, мкг/см^3;

Содержание остаточных количеств метазахлора в анализируемом образце вычисляют как среднее из 2-х параллельных определений.

При получении зашкаленных пиков анализируемый экстракт разбавляют гексаном.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости(1):

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

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

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

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

$(\overline{X} \pm \Delta)$ мг/кг при вероятности P = 0,95, где

$\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta \cdot X / 100,$$

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

В случае, если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«содержание вещества в пробе «менее нижней границы определения» (например: менее 0,01 мг/кг*, где *-0,01 мг/кг – предел обнаружения метазахлора в капусте).

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

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

14.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится с применением метода добавок.

Величина добавки C_{∂} должна удовлетворять условию:

$$C_{\partial} = \Delta_{л,X} + \Delta_{л,X}', \text{ где}$$

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

$$\Delta = \delta \cdot X / 100,$$

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

Результат контроля процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = X' - X - С_д, \text{ где}$$

X', X, $С_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 4) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

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

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($К_к$) с нормативом контроля (К).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$| К_к | \le К, \qquad (2)$$

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 к их устранению.

14.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости:

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

X_1, X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/кг;

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

14. Разработчики

Долженко В.И., Цибульская И.А., Комарова А.С. ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений, Санкт-Петербург.

gost.e-ecolog.ru