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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник
МУК 4.1.2777—4.1.2786—10

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—179 с.

© Роспотребнадзор, 2011
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Цимоксанила в луке-перо и луке-репке методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2778—10

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научным консультационным центром «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России (авторы В. А. Калинин, профессор, канд. с-х. наук., Т. С. Калинина, ст.н.сотр., канд. с-х. наук, А. В. Калинин, мл.н.сотр).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 14.10.2010 № 2).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 24 ноября 2010 г.

4. Введены в действие с момента утверждения.

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
24 ноября 2010 г.
Дата введения: с момента утверждения.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Цимоксанила в луке-перо и луке-репке методом газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2778—10

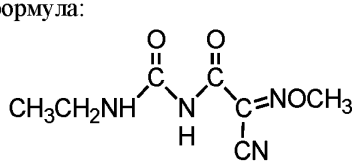
Общие положения

Свидетельство об аттестации методики № 0029.28.05.10 от 31.05.2010.

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств Цимоксанила в луке-перо и луке-репке в диапазоне 0,05—0,5 мг/кг.

Название по ИЮПАК: 1-(2-циано-2-метоксииминоацетил)-3-этилмочевина.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_7H_{10}N_4O_3$.

Молекулярная масса: 198,2.

Агрегатное состояние: кристаллическое вещество.

Цвет, запах: бесцветное вещество, без запаха.

Температура плавления: 160—161 °С.

Давление паров: 0,15 мПа (при 20 °С).

Растворимость в воде мг/дм^3 (при 20 °С и pH 5): 890.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 20 °С): в гексане – 0,037; в толуоле – 5,29; в ацетонитриле – 57; в этилацетате – 28; в н-октаноле – 1,43; в метаноле – 22,9; в ацетоне – 62,4; в хлороформе – 103; в дихлорметане – 133,0.

Коэффициент распределения октанол-вода при 25 °С: K_{ow} log$P$ = = 0,59 (pH 5) и 0,67 (pH 7).

Цимоксанил стабилен к гидролизу в интервале pH от 2 до 5; в щелочной среде быстро гидролизуется ($ДТ_{50}$ – 148 дней при pH 5, 34 часа при pH 7 и 31 минута при pH 9). В воде водоемов период полураспада составляет 1,8 дней.

В почве Цимоксанил быстро разрушается под действием микроорганизмов. В тепличных условиях период полураспада составляет около трех дней, в полевых условиях от 7 до 14 дней. Миграция по почвенному профилю слабая.

В растениях соединение быстро разрушается до нетоксичных метаболитов. Остатки Цимоксанила в клубнях картофеля не обнаруживаются. В ягодах винограда, по данным фирмы Дюпон, остатки составляли ниже 0,2 мг/кг при обработке за несколько дней до уборки.

Краткая токсикологическая характеристика: Цимоксанил относится к веществам умеренно опасным по острой оральной ($ЛД_{50}$ для крыс – 960 мг/кг), малоопасным по дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг) и умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ (4 часа) для крыс 5 060 мг/м^3 воздуха). Не вызывает раздражения глаз и слабо раздражает кожу.

Область применения: Цимоксанил – контактный фунгицид с местным системным эффектом, обладающий защитным и лечащим действием. Высокоактивен против грибов, вызывающих фитофтороз и пероноспороз, не действует на возбудителей настоящей мучнистой росы. Длительность защитного действия составляет 4—6 дней, поэтому рекомендуется его использование в смеси с другими фунгицидами системного и защитного контактного действия.

Применяется в России в качестве фунгицида в составе смесевых препаратов на картофеле, томатах, виноградниках и подсолнечнике с нормой расхода 0,15 кг д.в./га, трехкратная обработка за сезон.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД – 0,02 мг/кг массы человека;

МДУ в продукции: картофель – 0,05 мг/кг, томаты и виноград – 0,1 мг/кг, подсолнечник (семена и масло) – 0,2 мг/кг, лук-репка – 0,5 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 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

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, %
Лук-репка	0,10—0,50 вкл.	25	2,8	8	10
	0,05—0,10 вкл.	50	4,1	12	14
Лук-перо	0,10—0,50 вкл.	25	2,6	7	8
	0,05—0,10 вкл.	50	2,9	8	10

Таблица 2

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

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, ±, %
Лук-репка	0,05	0,05—0,50	86,0	0,75	1,35
Лук-перо	0,05	0,05—0,50	87,0	0,62	1,12

2. Метод измерений

Метод основан на определении Цимоксанила с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием капиллярной колонки и термоионного детектора после его экстракции из образцов подкисленным ацетонитрилом, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами, на концентрирующих патронах Диапак С и Диапак С16.

Идентификация веществ проводится по времени удерживания, а количественное определение – методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен и может применяться для определения остатков Цимоксанила в присутствии Фамоксадона. Избирательность метода достигается за счет подбора колонки и условий программирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические «OHAUS», EP 114 с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г, класс точности по ГОСТ 24104-1 – специальный (I)	
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г «ACCULAB» V600, соответствуют классу точности по ГОСТ 24104-1 – средний (III)	
Колбы мерные на 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микрошприц «Hamilton» многократного применения объем 10 $мм^3$	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Хроматограф газовый «Кристалл 5000.1» с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в Паратион-метиле 3×10^{-14} $г/см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки	№ в государственном реестре средств измерений 14516—95
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Цимоксанил, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,7 %, чист.	ГСО 7734
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода бидистиллированная (бидистиллят), деионизированная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709—72

Гелий, очищенный марки «А»	ТУ 51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцовокислый, хч	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Кислота соляная, хч	ГОСТ 857—95
Концентрирующие патроны Диапак С и Диапак С16 (0,6 г), фирма «БиоХимМак СТ»	ТУ 4215-002-05451931—94
Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый, кислый, хч	ГОСТ 4201—79
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Этилацетат, чда	ГОСТ 22300—76

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1»	
Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат. № 3120-0250, фирма «NALGENE»	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Воронки делительные на 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней B-480, фирма «Buchi»	
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, капиллярная кварцевая HP-5 длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма «J&W Scientific».	
Насос диафрагменный FT.19, фирма «KNF Neu Laboport»	
Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—2 000 $см^3$	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 бумажные, «красная лента»	ТУ 6-09-1678—86
Шприц инъекционный однократного применения объемом 10 $см^3$	ГОСТ 24861—91 (ИСО 7886—84)

Допускается применение хроматографических колонок и другого 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, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 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». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

К подготовке проб допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

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

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка концентрирующих патронов Диапак С и Диапак С16 для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на концентрирующих патронах Диапак С и Диапак С16, построение калибровочной кривой.

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 часов. 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. Очистка ацетона

Ацетон помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм^3.

Ацетон перегоняют при температуре 56,2 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 56,2 °С отбрасывают.

7.1.3. Приготовление бидистиллированной воды

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

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

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление рабочих растворов

7.2.1.1. Приготовление подкисленного ацетонитрила.

К ацетонитрилу пипеткой добавляют концентрированную соляную кислоту до pH ≈ 1. При приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой.

7.2.1.2. Приготовление 2 % раствора сульфата натрия.

20 г гидрокарбоната натрия переносят в мерную колбу на 1 000 см^3, добавляют 200—300 см^3 дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения и доводят водой объем в колбе до метки.

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.2.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией Цимоксанила 1,0 мг/см^3.

Взвешивают 50 мг Цимоксанила в мерной колбе объемом 50 см^3. Навеску растворяют в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления

стандартных растворов для хроматографического исследования и построения калибровочной кривой. Раствор хранится в холодильнике около 120 суток.

7.2.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией Цимоксанила 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 ацетоном. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов для построения калибровочной кривой и для внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией Цимоксанила 5,0 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления стандартных растворов для построения калибровочной кривой и для внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией Цимоксанила 2,5 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 ацетоном. Стандартный раствор № 4 используется для построения калибровочной кривой и для внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией Цимоксанила 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 ацетоном. Стандартный раствор № 5 используется для построения калибровочной кривой и для внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Цимоксанила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 10,0; 5,0; 2,5 и 1,0 мкг/см^3.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2. Осуществляют не менее 5-ти параллельных измерений.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости площади хроматографического пика (мВ) от концентрации Цимоксанила в растворе (мкг/см^3).

7.4. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Цимоксанила на них

7.4.1. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 см^3/мин.

Патрон Диапак С устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 см^3 (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 10 см^3 ацетона, затем 10 см^3 гексана. Элюаты отбрасывают.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения Цимоксанила на концентрирующих патронах Диапак С

Из стандартного раствора Цимоксанила в ацетоне, содержащего 10,0 мкг/см^3, отбирают 1 см^3, помещают в концентратор объемом 100 см^3 и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 см^3 гексана, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор объемом по 100 см^3, выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

Исходный концентратор обмывают последовательно 5 см^3 смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 4, затем четырьмя порциями смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 1 объемом 5 см^3 каждая, полученные растворы последовательно вносят на патрон. Элюаты после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 см^3, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона и хроматографируют.

Определяют фракции, содержащие Цимоксанил, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюента.

Изучение поведения Цимоксанила на концентрирующих патронах Диапак С проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии концентрирующих патронов.

7.5. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С16 для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Цимоксанила на них

7.5.1. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С16 для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 $см^3$/мин.

Патрон Диапак С16 устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 $см^3$ (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 10 $см^3$ ацетонитрила, затем 10 $см^3$ воды. Элюаты отбрасывают.

7.5.2. Проверка хроматографического поведения Цимоксанила на концентрирующих патронах Диапак С16.

Из стандартного раствора Цимоксанила в ацетоне, содержащего 10,0 мкг/$см^3$, отбирают 1 $см^3$, помещают в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 10 $см^3$ воды, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор объемом по 100 $см^3$, выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетона и 1 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

Исходный концентратор обмывают последовательно четырьмя порциями смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 4 объемом 5 $см^3$ каждая, полученные растворы последовательно вносят на патрон. Элюаты после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 $см^3$, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетона и хроматографируют.

Определяют фракции, содержащие Цимоксанил, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюента.

Изучение поведения Цимоксанила на концентрирующих патронах Диапак С16 проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии концентрирующих патронов.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», № 2051-79 от 21.08.1979, а также в соответствии с ГОСТ Р 51783—2001 «Лук репчатый свежий, реализуемый в розничной торговой сети. ТУ».

Пробы целого растения лука и репки лука хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0—4 °С не более суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильнике при температуре – 18 °С до 2-х лет.

9. Выполнение определения

9.1. Лук-перо и лук-репка

9.1.1. Экстракция

Образец измельченного зеленого лука (или лука-репки) массой 20 г помещают в банку для экстракции объемом 250 см^3, прибавляют туда 50 см^3 подкисленного ацетонитрила и помещают на механический встряхиватель на 30 минут. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 см^3 через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 40 см^3 подкисленного ацетонитрила и помещая на 15 минут на механический встряхиватель. Экстракты фильтруют и объединяют в концентраторе объемом 250 см^3. Объединенный экстракт выпаривают до водного остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К водному остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1 прибавляют 50 см^3 2 % раствора сульфата натрия, тщательно обмывая стенки концентратора, и переносят смыв в делительную воронку объемом 250 см^3. Затем концентратор обмывают еще 50 см^3 2 % раствора сульфата натрия и все смывы объединяют в делительной воронке.

Цимоксанил экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 40, 30 и 30 см^3, каждый раз встряхивая делительную воронку 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлористый метилен) собирают в концентратор объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия. Осушитель обмывают 10 см^3 хлористого метилена, объединяют смыв с основным экстрактом и

выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку пробы на концентрирующих патронах Диапак С и Диапак С16.

9.1.3. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С

Сухой остаток, полученный в п. 9.1.2 растворяют в 1 $см^3$ ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 $см^3$ гексана, перемешивают и вносят на заранее подготовленный концентрирующий патрон Диапак С, элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают 5 $см^3$ смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 4, элюат отбрасывают. Цимоксанил элюируют 15 $см^3$ смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 1, элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.4. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С16

Сухой остаток, полученный в п. 9.1.3 растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 10 $см^3$ воды, перемешивают и вносят на заранее подготовленный концентрирующий патрон Диапак С16, элюат отбрасывают. Исходную колбу обмывают 15 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 4 и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетона и 1 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.2. Условия хроматографирования

Хроматограф «Кристалл 5000.1» с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в Паратион-метиле 3×10^{-14} г/$см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки. Номер в государственном реестре средств измерений 14516—95.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая НР-5 (5 % дифенил и 95 % диметилполисилоксан), длина 10 м, внутренний диаметр 0,53 мм, толщина пленки 2,7 мкм, фирма «HP».

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 100 °С, выдержка 1 минута, нагрев колонки по 20 градусов в минуту до температуры 170 °С, а затем по 25 градусов в минуту до 200 °С.

Температура испарителя – 200 °С, температура детектора – 300 °С.

Газ 1 – гелий (газ-носитель), давление на входе – 6 кПа, линейная скорость – 22,984 см/с, давление на выходе – 101,3 кПа; поток через колонку – 2,504 $см^3$/мин; мертвое время – 0,73 мин.

Газ 2 – гелий, режим – Split less, деление потока – 1 : 30 (сброс пробы), начало сброса – 30 секунд, длительность сброса – 2 минуты, расход во время анализа – 10 $см^3$/мин.

Регулятор давления гелия – РРГ-10; регулятор расхода гелия – РРГ-11.

Газ 4 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 30 $см^3$/мин.

Газ 5 – водород, расход во время анализа – 12 $см^3$/мин.

Газ 6 – воздух, расход – 200 $см^3$/мин.

Продувка детектора и испарителя азотом после анализа – по 50 $см^3$/мин в течение 3 минут при температуре колонки 250 °С. Расход газов: Г1 – 50; Г2 – 40; Г4 – 40 $см^3$/мин.

Абсолютное время удерживания Цимоксанила; 6,01 мин ± 2 %.

Объем вводимой пробы: 1 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 1,0—10,0 нг.

10. Обработка результатов

Содержание Цимоксанила в пробах пера и репки лука и рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

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

X – содержание Цимоксанила в пробе, мг/кг;

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

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

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

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

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

P – содержание Цимоксанила в аналитическом стандарте, %.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

r – значение предела повторяемости (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:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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 0,05 мг/кг*».*

** – 0,05 мг/кг – предел обнаружения.*

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».

13.1. 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:

$$C_д = \Delta_{л,\overline{X}} + \Delta_{л,\overline{X}'}, \text{ где}$$

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

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \overline{X}' - \overline{X} - C_д, \text{ где}$$

$\overline{X}'$, $\overline{X}$, $C_д$ – 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:

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

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 предела воспроизводимости (R):

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

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

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

Приложение 1

Доверительный интервал и полнота определения Цимоксанила в луке-репке и луке-перо

Среда	Внесено, мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Полнота определения,%
Лук-репка	0,5	0,423	84,6
	0,25	0,217	86,6
	0,125	0,109	87,5
	0,05	0,043	85,3
Лук-перо	0,5	0,432	86,3
	0,25	0,217	86,8
	0,125	0,110	88,0
	0,05	0,043	86,6

Приложение
Таблица

Полнота определения дифеноконазола в модельных матрицах (*n* = 5)

Матрица	Внесено дифеноконазола мг/кг	Открыто дифеноконазола, %	Доверительный интервал среднего результата, %
Зеленая масса	0,05	83,4	± 3,7
	0,10	84,6	± 2,5
	0,25	85,6	± 2,3
	0,50	87,6	± 2,1
Семена	0,02	84,0	± 3,7
	0,04	84,4	± 3,0
	0,10	85,4	± 2,5
	0,20	88,2	± 2,2
Масло	0,05	82,8	± 2,7
	0,10	83,6	± 2,5
	0,25	85,4	± 2,2
	0,50	87,0	± 2,3

Содержание

Определение остаточных количеств Фамоксадона в луке-перо и луке-репке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2777—10 3

Определение остаточных количеств Цимоксанила в луке-перо и луке-репке методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2778—10 23

Определение остаточных количеств Пикоксистробина в воде, почве, зерне и соломе зерновых культур, зеленой массе и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2779—10 41

Определение остаточных количеств флуазинама в яблоках, винограде, яблочном и виноградном соках методом капиллярной газожидкостной хроматографии МУК 4.1.2780—10 67

Определение остаточных количеств напропамида в семенах и масле рапса и плодах томатов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2781—10 79

Определение остаточных количеств карбендазима в зерне гороха и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2782—10 93

Определение остаточных количеств метрафенона в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур, ягодах и соке винограда методом ВЭЖХ: МУК 4.1.2783—10 107

Определение остаточных количеств дифеноконазола в ягодах и соке винограда методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2784—10 121

Определение остаточных количеств паклобутразола в воде, почве, зеленой массе, семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2785—10 139

Определение остаточных количеств дифеноконазола в семенах, масле и зеленой массе рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2786—10 159

gost.e-ecolog.ru