Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Пропаргита в семенах и масле сои методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2384—08

Издание официальное

Москва • 2009

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 Пропаргита в семенах и масле сои методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2384-08

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный Государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г.Г. Онищенко
2 июля 2008 г.
Дата введения: 5 сентября 2008 г.

4.1. Методы контроля. Химические факторы

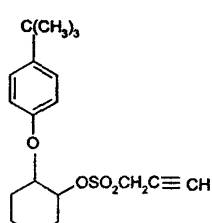
Определение остаточных количеств пропаргита в семенах и масле сои методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2384-08

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств Пропаргита в семенах и масле сои в диапазоне 0,05 – 0,5 мг/кг.

Пропаргит

2-(4-*трет*-Бутилфенокси) циклогексил проп-2-инил сульфит (ИЮПАК).



Эмпирическая формула: $C_{19}H_{26}O_4S$.
Молекулярная масса: 350,5.
Агрегатное состояние: жидкость.
Цвет, запах: бесцветная, маслянистая, без запаха.
Давление насыщенного пара при 25°С – 0,04 мПа.

Температура кипения: разрушается при 210°С (атмосферное давление).

Коэффициент распределения в системе октанол/вода при 25 °С: K_{ow} logP = 5,70.

Растворимость в воде: 0,215 мг/дм^3 при 25°С.

Растворимость в органических растворителях: полностью смешивается с гексаном, дихлорметаном, метанолом и ацетоном.

Гидролитически стабилен, под действием УФ-излучения быстро разрушается. В воде гидролизуется с DT_{50} – (pH 7) - 66,3 дня при 25°С, 9 дней при 40 °С; DT_{50} – (pH 9) – 1,1 дня при 25°С, 0,2 дня при 40 °С; при pH = 4 стабилен.

Краткая токсикологическая характеристика: Пропаргит относится к веществам малоопасным по оральной ($ЛД_{50}$ для крыс - более 2800 мг/кг) и дермальной ($ЛД_{50}$ для кроликов - 4000 мг/кг) токсичности, но к чрезвычайно опасным веществам по ингаляционной (LC_{50} для крыс (4 часа) более >50 мг/м^3) токсичности. Сильно раздражает глаза и кожу кроликов. Способствует пролиферации клеток при канцерогенезе.

В России установлен ВМДУ в семенах и масле сои – 0,1 мг/кг.

Область применения препарата:

Пропаргит – несистемный акарицид с преимущественно контактным действием. Оказывает небольшое ингаляционное воздействие. Ингибирует митохондриальную АТФ-азу, что приводит к прекращению роста и нарушению дыхания у клещей.

Рекомендуется для опрыскивания растений против клещей в посадках плодовых, ягодных и цитрусовых культур, на виноградниках, в посевах сои, на плантациях хмеля, а также на декоративных культурах с рекомендуемой нормой расхода 0,8 - 1,8 кг д.в./га.

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.

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительные интервалы среднего результата для полного диапазона концентраций (n = 20) приведены в Таблице 2.

Таблица 1

Метрологические параметры для Пропаргита

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, %
Семена сои	0,1-0,5	25	4,8	13	16
	0,05-0,1	50	5,0	14	17
Масло сои	0,1-0,5	25	5,3	15	19
	0,05-0,1	50	6,1	17	21

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительные интервалы среднего результата для полного диапазона концентраций (n = 20) приведены в Таблице 2.

Таблица 2

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
1	2	3	4	5	6
Семена сои	0,05	0,05 – 0,5	84,7	3,2	1,28
Масло сои	0,05	0,05 – 0,5	78,9	4.1	2,31

2. Метод измерения

Метод основан на определении Пропаргита методом капиллярной ГЖХ с использованием детектора по захвату электронов или пламенно-фотометрического детектора после экстракции его из матрицы органическим растворителем, очисткой перераспределением между двумя несмешивающимися растворителями и последующей очисткой экстракта на колонках с Флоризилом и при необходимости патронах Диапак нитрил.

Идентификация проводится по времени удерживания. Количественное определение – методом абсолютной калибровки.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность обеспечивается путем подбора капиллярной колонки и условий программирования температуры.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические «OHAUS», Σ 11140.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г «ACCULAB» V600.

Колбы мерные на 25, 50, 100 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

Микрошприц на 10 $мм^3$, ТУ 2.833.106.

Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$, ГОСТ 20292-74.

Хроматограф газовый «Кристалл 2000м» с детектором по захвату электронов (ЭЗД) с пределом детектирования по Линдану 4×10^{-14} $г/см^3$ или пламенно-фотометрическим детектором с пределом детектирования по сере в метафосе 5×10^{-12} $г/см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки. Номер 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

Пропаргит, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 96.1 %

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Ацетон, х.ч. ТУ 6-09-3513-86.

Ацетонитрил, ТУ 6-09-3534-87.

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72.

н-Гексан, ч. ТУ 6-09-3375-78.

Гелий, очищенный марки "А", ТУ 51-940-80.

Натрий сернокислый, безводный, х.ч., ГОСТ 4166-76.

Натрия хлорид, х.ч., ГОСТ 4233-77.

Концентрирующие патроны Диапак нитрил, ТУ 4215-002-05451931-94.

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Алонж прямой с отводом для вакуума для работы с концентрирующими патронами Диапак.

Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1».

Банки с крышками для экстракции на 250 см^3, полипропилен, кат. №3120-0250, NALGENE.

Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OLSZTYN UM-4.

Воронки химические для фильтрования, стеклянные, ГОСТ 8613-75.

Воронки делительные на 250 см^3, ГОСТ 10054-75.

Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней.

Колбы конические плоскодонные на 100 и 250 см^3, КПШ-100, КПШ-250, ГОСТ 10394-72.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая HP-5, (5% Фенил и 95 % метилсилоксана), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирмы Хьюлетт Паккард.

Концентраторы грушевидные и круглодонные, объемом 100 и 250 см^3, ГОСТ 10394-75.

Насос диафрагменный FT.19 фирмы KNF Neu Laboport.

Стаканы стеклянные объемом 100-500 см^3, ГОСТ 25366-80Е.

Установка для перегонки растворителей.

Фильтры бумажные, "красная лента", ТУ-6-09-1678-86.

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 проведению пробоподготовки 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 $(20\pm5)^0$С и относительной влажности не более 80%.
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению определений

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

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил перегоняют.

7.1.2. Очистка гексана

Гексан встряхивают с концентрированной серной кислотой, промывают бледно-розовым раствором перманганата калия до тех пор, пока раствор не перестанет обесцвечиваться, затем промывают водой, сушат над безводным хлористым кальцием и перегоняют (А.Гордон, Р.Форд Спутник химика, Москва, 1976 г., с.441).

7.1.2. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством перманганата калия (А.Гордон, Р.Форд Спутник химика, Москва, 1976 г., с.438-439).

7.2. Приготовление рабочих растворов

7.2.1. Приготовление стандартных растворов

0,0100 г Пропаргита (аналитического стандарта) вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют навеску в 50 – 60 см^3 гексана и затем доводят объем до метки гексаном (стандартный раствор № 1, концентрация 100 мкг/ см^3). Раствор хранится в холодильнике.

Методом последовательного разбавления исходного раствора № 1 гексаном готовят стандартный раствор № 2 с концентрацией 10,0 мкг/см^3.

Из раствора № 2 готовят рабочие растворы Пропаргита в гексане с концентрацией 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 мкг/см^3 для построения калибровочного графика и для внесения в образцы, которые могут храниться в холодильнике не более 10 суток.

7.2.2. Приготовление элюирующей смеси для работы на колонках с Флоризилом и патронами Диапак-нитрил

1. В мерную колбу на 100 см^3 наливают около 50 см^3 ацетона, добавляют 0,1 см^3 ледяной уксусной кислоты и доводят объем в колбе до метки ацетоном, и хорошо перемешивают.

2. В колбу на 250 см^3 наливают 100 см^3 гексана и 10 см^3 подкисленного ацетона (по п. 1). Смесь хорошо перемешивают.

7.3. Построение градуировочного графика

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Пропаргита в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; мкг/см^3(ЭЗД) и 1,0; 5,0; 10; 20,0 мкг/см^3 (ПФД).

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 (ЭЗД) или 3 мм^3 (ПФД) каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости площади хроматографического пика в мВ от концентрации Пропаргита в растворе в мкг/см^3. (рисунок 1).

7.4 Подготовка колонки, заполненной Флоризилом, для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Пропаргита

7.4.1. Подготовка колонки с Флоризилом

В носик пластиковой хроматографической колонки (высота 15 см, диаметр 1,5 см) помещают стекловату и заполняют колонку 5 г Флоризила, уплотняя его периодическим постукиванием по колонке. На слой Флоризила насыпают слой безводного сернокислого натрия толщиной 1 см.

Колонку промывают 10 см^3 ацетона, 15 см^3 гексана и просушивают.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения Пропаргита на колонках с Флоризилом

При поступлении новой партии Флоризила проводят изучение поведения Пропаргита на колонке. В концентратор вносят 1 см^3 стандартного раствора Пропаргита в гексане с концентрацией 1 мкг/см^3 и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе. Добавляют 5 см^3 гексана, растворяют содержимое концентратора и наносят на колонку, подготовленную, как описано в пункте 7.4.1.

В концентратор добавляют 5 см^3 гексана, ополаскивают стенки и снова наносят на колонку. Затем промывают колонку 5 см^3 гексана, смесью гексан-ацетон в соотношении 9:1 и весь элюат отбрасывают. Пропаргит элюируют с колонки последовательно 2-мя порциями элюирующей смеси (п. 7.2.2.) по 5 см^3 каждая. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают досуха при температуре водяной бани не выше 25-30^{0}С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 1 см^3 гексана и 1 мм^3 (ЭЗД) или 3 мм^3 (ПФД) пробы вводят в хроматограф.

Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый объём элюэнта.

7.5. Подготовка концентрирующего патрона Диапак-нитрил для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Пропаргита

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

7.5.1. Подготовка концентрирующего патрона Диапак-нитрил

Патрон Диапак-нитрил 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 5 $см^3$ ацетона, затем 10 $см^3$ гексана. Элюат отбрасывают. Патрон сушат под вакуумом 1 – 2 мин.

7.5.2. Проверка хроматографического поведения Пропаргита на концентрирующем патроне Диапак-нитрил

В концентратор вносят 1 $см^3$ стандартного раствора Пропаргита в гексане с концентрацией 1 мкг/$см^3$ и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе. Добавляют 5 $см^3$ гексана, растворяют содержимое концентратора. Затем этот объем пропускают с помощью медицинского шприца через предварительно подготовленный в соответствии с п.7.5.1. патрон Диапак-нитрил со скоростью 1-2 капли в секунду. Элюат собирают.

Пропаргит элюируют с колонки последовательно 2-мя порциями элюирующей смеси (п. 7.2.2.) по 5 $см^3$ каждая (первой порцией омывают концентратор). Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают досуха при температуре водяной бани не выше 25-30^{0}С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 1 $см^3$ гексана и 1 $мм^3$ (для ЭЗД) пробы вводят в хроматограф (при анализе на ЭЗД).

Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый объём элюэнта.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколи-

честв пестицидов», № 2051-79 от 21.08.79 г., а также в соответствии с ГОСТ 10852-86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 17109-88 «Соя. Требования при заготовках и поставках» и ГОСТ 7825-96 «Масло соевое. ТУ».

Пробы семян сои, доведенных до стандартной влажности, хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов. Перед анализом семена сои размалывают на лабораторной мельнице.

Пробы масла хранят в герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 0 - 4° С не более 30 дней.

Для исследовательских целей допускается получение масла в лаборатории из проб семян методом экстракции горячим растворителем при температуре не выше 40° С.

9. Проведение определений

9.1.Семена сои

9.1.1 Экстракция и очистка экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися растворителями

Навеску измельченных семян сои массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции, заливают смесью ацетона и гексана в соотношении 1 к 7 (далее смесь для экстракции) объемом 75 $см^3$ и ставят на 30 мин на встряхиватель. Далее банку переносят в ультразвуковую ванну на 10 мин. Экстракт фильтруют в концентратор через фильтр «красная лента».

Экстракцию повторяют еще дважды смесью для экстракции порциями по 50 $см^3$, встряхивая образец по 15 мин и помещая в ультразвуковую ванну на 5 мин.

Объединенные порции экстракта выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35°С.

Далее масляный остаток в колбе переносят ацетонитрилом в делительную воронку тремя порциями по 20 $см^3$, и промывают ацетонитрильный экстракт тремя порциями гексана по 40 $см^3$. Очищенный ацетонитрильный экстракт собирают в концентратор и упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35°С.

В чистую делительную воронку пробу переносят тремя порциями ацетонитрила по 3 $см^3$, и добавляют 50 $см^3$ дистиллированной воды, предварительно омыв ей концентратор. Пропаргит переэкстрагируют в гексан тремя порциями по 40 $см^3$ каждая. Гексан собирают в концентра-

тор, пропуская его через слой безводного сернокислого натрия. Водную фазу отбрасывают. Объединенный гексановый экстракт выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 35°С.

9.1.2. Очистка пробы на колонках с Флоризилом

К сухому остатку в концентраторе, полученному после упаривания гексанового экстракта добавляют 5 мл гексана. Содержимое колбы интенсивно перемешивают, и полученный раствор наносят на подготовленную колонку согласно пункту 7.4.1. В концентратор добавляют 5 $см^3$ гексана, ополаскивают стенки и снова наносят на колонку. Затем промывают колонку последовательно 5 $см^3$ гексана, 5 $см^3$ смеси гексан-ацетон в соотношении 9:1 и весь элюат отбрасывают.

Пропаргит элюируют с колонки в чистый концентратор 10 $см^3$ элюирующей смеси (п.7.2.2.). Растворитель выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не более 35°С досуха.

Если такой очистки окажется недостаточно, то пробу очищают на патроне Диапак-нитрил.

9.1.3. Очистка пробы на концентрирующем патроне Диапак-нитрил

Сухой остаток в концентраторе, полученный после упаривания элюата с колонки с Флоризилом, растворяют в 5 $см^3$ гексана. Содержимое колбы наносят на подготовленный согласно п. 7.5.1 патрон Диапак-нитрил. Элюат с патрона отбрасывают.

В концентратор добавляют 5 –10 $см^3$ элюирующей смеси (точный объем элюирующей смеси определяют по п.7.5.2.), ополаскивают стенки и наносят на патрон. Собранный в чистый концентратор элюат выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не более 35°С досуха.

9.2. Масло сои

Образец масла сои массой 10 г помещают в химический стакан объемом 100 $см^3$, прибавляют 30 $см^3$ ацетонитрила, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и переносят в сухую делительную воронку объемом 500 $см^3$. Затем химический стакан обмывают двумя порциями ацетонитрила объемом по 30 $см^3$ и объединяют с раствором в делительной воронке. В воронку с ацетонитрильной суспензией масла приливают 40 $см^3$ гексана, предварительно обмыв им стаканчик, и осто-

рожно встряхивают воронку в течение 1 мин. После разделения слоев в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой собирают в коническую колбу объемом 250 см^3, а гексан отбрасывают. Повторяют операцию еще дважды, используя также по 40 см^3 гексана.

Ацетонитрильный экстракт собирают в концентратор и упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не более 35°С досуха.

Затем пробу переносят в чистую делительную воронку тремя порциями ацетонитрила по 3 см^3, и добавляют 50 см^3 дистиллированной воды, предварительно омыв ей концентратор. Пропаргит переэкстрагируют в гексан тремя порциями по 40 см^3 каждая. Гексан собирают в концентратор, пропуская его через слой безводного сернокислого натрия. Водную фазу отбрасывают. Объединенный гексановый экстракт выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 35°С.

Далее пробу очищают на хроматографических колонках с Флоризилом и на патроне Диапак-нитрил, как описано в пунктах 9.1.2 и 9.1.3.

9.3. Условия хроматографирования

Высокоэффективный газовый хроматограф «Кристалл 2000м» с детектором по захвату электронов (ЭЗД) с пределом детектирования по Линдану 4×10^{-14} г/см^3 и приспособлениями для капиллярной колонки.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая НР-5, (5 % фенил-95 % метилсилоксана), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура детектора – 320^{0}С, испарителя – 250^{0}С, программированный нагрев колонки со 160^{0}С (выдержка 1 минута) по 10 град/мин до 220^{0}С, с 220^{0}С по 15 град/мин до 250^{0}С.

Газ 1: тип регулятора расхода газа РРГ 11, режим нормальный, скорость 20 см/с, давление 89,45 кПа.

Газ 2 (гелий) – сброс 1:10, расход 0,5 см^3/мин,.

Газ 3 (азот, поддув детектора) – 45 см^3/мин.

Продувка: температура колонки 270°С, Газ 2 - 60 см^3/мин, Газ 3 - 60 см^3/мин, время 5 минут.

Абсолютное время удерживания Пропаргита - 12 мин 53 сек. $\pm$ 2%.

Линейность детектирования сохраняется в пределах – 0,5 - 5,0 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю площадь пика.

Образцы, дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией Пропаргита 5,0 мкг/см^3, соответственно разбавляют.

Количественное определение Пропаргита проводят по методу абсолютной калибровки посредством сравнения с хроматограммами стандартных растворов Пропаргита с концентрацией 0,5 –5,0мкг/см^3.

Альтернативные условия. Высокоэффективный газовый хроматограф «Кристалл 2000м» с пламенно-фотометрическим детектором с пределом детектирования по сере в метафосе 5×10^{-12} г/см^3 и приспособлениями для капиллярной колонки.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая НР-1, (100 % метилсилоксана), длина 7,5 м, внутренний диаметр 0,543 мм.

Температура детектора – 240^{0}С, испарителя – 230^{0}С, программированный нагрев колонки со 190^{0}С по 10 град/мин до 220^{0}С, с 220^{0}С по 25 град/мин до 275^{0}С.

Газ 1(азот): тип регулятора расхода газа РРГ 11, режим нормальный, скорость 66 см/с, давление 15,0 кПа.

Газ 2 (азот) – деление потока 1:1, расход 9,6 см^3/мин,.

Абсолютное время удерживания Пропаргита - 5 мин 50 сек. $\pm$ 2%.

Объем вводимой пробы – 3 мм^3

Линейность детектирования сохраняется в пределах – 3,0 - 30,0 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю площадь пика.

Образцы, дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией Пропаргита 10,0 мкг/см^3, соответственно разбавляют.

Количественное определение Пропаргита проводят по методу абсолютной калибровки посредством сравнения с хроматограммами стандартных растворов Пропаргита с концентрацией 1,0 – 10,0мкг/см^3.

10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программа сбора и обработки хроматографической информации «Хроматэк Аналитик», версия 1.20.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание Пропаргита рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{Sпр \cdot A \cdot V}{100 \cdot Sст \cdot m} \times P$$

где X - содержание Пропаргита в пробе, мг/кг;

Sст - высота (площадь) пика стандарта, мм;

Sпр - высота (площадь) пика образца, мм;

А - концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;

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

m - масса анализируемого образца, г;

Р - содержание Пропаргита в аналитическом стандарте, %.

11. Контроль погрешности измерений

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

Проверка приемлемости результатов параллельных определений:

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

$$\frac{2\cdot|X_1 - X_2|\cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq r \qquad (1)$$

где X_1, X_2- результаты параллельных определений, мг/кг;

r- значение предела повторяемости (таблица 1), при этом $r = 2.8\ \sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела

повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

$(\bar{X} \pm \Delta)$ мг/кг при вероятности Р= 0.95,

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

Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$\Delta = \delta * \bar{X}/100$,

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

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

*«содержание вещества в пробе менее 0,05мг/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:

$C_д = \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}'}$,

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:

$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta$,

где Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$\Delta = \delta * \bar{X}/100$,

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

Результат контроля процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$К_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д$,

где X',$\bar{X}$, $C_д$ среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11), содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки, соответственно, мг/кг;

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$К = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{X}} + \Delta^2_{л,\bar{X}}}$$

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

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 двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R)

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

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

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

14. Разработчики

Калинин В.А., профессор; Калинин А.В., мл. н. сотр.; Разумихин М.В., н. сотр.; Третьякова О.А., инженер.

Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева. Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон (495) 976-37-68, факс (495) 976-43-26.

ББК 51.21
О-60

О-60 **Определение** остаточных количеств Пропаргита в семенах и масле сои методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Методические указания. - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 18 с.

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА имени К.А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» (Калинин В.А., Калинин А.В., Третьякова О.А., Разумихин М.В.)

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно – эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 3 апреля 2008 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» июля 2008 г.

4. Введены в действие с 5 сентября 2008 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25.

Тираж 200 экз.

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20.

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

© Роспотребнадзор, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

gost.e-ecolog.ru