Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2905—11; 4.1.2908; 4.1.2910—11; 4.1.2911—11; 4.1.2915—11

Издание официальное

Москва • 2011

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 пестицидов в сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2905—11; 4.1.2908—11; 4.1.2910—11; 4.1.2911—11; 4.1.2915—11

ББК 51.21+51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—88 с.

ISBN 978—5—7508—1049—9

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научным консультационным центром «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службые по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 2.06.2011 № 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 12 июля 2011 г.

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

ББК 51.21+51.23

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

Подписано в печать 16.11.11

Формат 60x88/16 Печ. л. 5,5

Тираж 200 экз. Заказ 145

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

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

Содержание

Определение остаточных количеств Изоксафлютола в виде RPA 202248 в масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2905—11 4

Определение остаточных количеств Этаметсульфурон-метила в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2908—11 21

Определение остаточных количеств Фосэтил алюминия в плодах огурца, томата и томатном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2910—11 40

Определение остаточных количеств Римсульфурона в плодах томата и томатном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2911—11 55

Определение остаточных количеств Лямбда-Цигалотрина в семенах и масле подсолнечника методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2915—11 74

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
12 июля 2011 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Фосэтил алюминия в плодах огурца, томата и томатном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

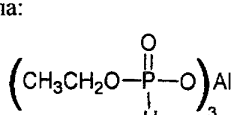
Методические указания
МУК 4.1.2910—11

Свидетельство о метрологической аттестации № 0070.06.12.10 от 08.12.2010.

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств Фосэтила алюминия в плодах огурцов, томатов и томатном соке в диапазоне 2,0—16,0 мг/кг.

Название действующего вещества по ИЮПАК: этилгидрофосфонат алюминия.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_6H_{18}AlO_9P_3$.

Молекулярная масса: 354,1.

Химически чистый Фосэтил алюминий представляет собой бесцветный порошок.

Давление паров (при 25 °С): < 0,013 мПа.

Температура плавления: > 200 °С.

Коэффициент распределения н-октанол–вода: $K_{ow}\log P_{ow} = 2,7$.

Растворимость (г/дм^3, при 20 °С): вода – 120; метанол – 920; ацетон – 13; этилацетат – 5; ацетонитрил – 5; н-гексан – 5.

Фосэтил алюминий гидролизуется в сильно кислых или щелочных условиях (DT_{50} = 5 дней при pH 3 и 13,4 дня при pH 13).

В биологически активных почвах в аэробных и анаэробных условиях Фосэтил алюминий быстро разлагается со средним значением DT_{50} от 20 мин до 1,5 ч.

Краткая токсикологическая характеристика: Фосэтил алюминия относится к веществам малоопасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг), но к умеренно опасным веществам острой ингаляционной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 5 100 мг/м^3 воздуха). $ЛД_{50}$ для рыб более 100 мг/дм^3 (экспозиция 96 ч). Вещество не токсично для птиц, пчел и дождевых червей.

Область применения: Фосэтил алюминий – системный фунгицид защитного и искореняющего действия. Высокоэффективен против возбудителей болезней плодовых, овощных и декоративных культур и виноградной лозы, вызываемых грибами из класса Phycomycetes. Вещество ингибирует прорастание спор, или подавляет развитие мицелия и споруляцию. Проявляет активность против некоторых бактериальных патогенов растений.

Применяется в России в качестве фунгицида на огурцах открытого грунта, луке и винограде с нормой расхода до 2 кг д.в./га и трехкратной обработкой за сезон.

В России для Фосэтил алюминия установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 3,0 мг/кг массы человека; МДУ в плодах огурца – 0,5 мг/кг.

МДУ Фосэтила алюминия (в импортируемой продукции): плоды огурца – 75 мг/кг, плоды томата – 100 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 для Фосэтил алюминия

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности) $\pm \delta$, %, $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Плоды огурца	2,0—16,0	25	4,72	13,12	15,62
Плоды томата	2,0—16,0	25	3,41	9,48	11,29
Томатный сок	2,0—16,0	25	5,01	13,93	16,58

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для Фосэтил алюминия

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, ±, %
Плоды огурца	2,0	2,0—16,0	82,63	4,44	1,63
Плоды томата	2,0	2,0—16,0	82,34	3,37	1,28
Томатный сок	2,0	2,0—16,0	83,97	3,78	1,52

2. Метод измерений

Метод основан на определении Фосэтила алюминия методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием термоионного детектора после его экстракции из образцов 1 %-м водным раствором серной кислотой и последующего получения его метилового производного.

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

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность обеспечивается подбором капиллярной колонки и условий программирования температуры.

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 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микрошприц для газовой хроматографии «Hamilton, 1700», объем 10 $мм^3$, фирма «SUPELCO», кат. № 20972	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 и 10 $см^3$	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. 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

Фосэтил алюминий, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 96,2 %, чист.	ГСО 7734
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Вода бидистиллированная (бидистиллят), деионизированная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709—72
Гелий, очищенный марки «А»	ТУ 51-940—80
Калий гидроокись, чда	ГОСТ 24363—80
Калий марганцово-кислый, чда	ГОСТ 20490—75
Карбамид (мочевина), чда	ГОСТ 6691—77

Кислота серная, хч	ГОСТ 4204—77
Метиламин гидрохлорид, ч, CAS 593-51-1, фирма «Acros», кат. № 15678	
Натрия нитрит, чда	ГОСТ 4197—74
Спирт изопропиловый, ч	ГОСТ 9805—84
Эфир диэтиловый, ФС 42-3643-98	

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат. № 3120-0250, фирма «NALGENE»	
Гомогенизатор	МРТУ 42-1505
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней B-480, фирма «Buchi»	
Колбы конические плоскодонные на 50, 100, 250 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100 и 4 000 $см^3$ ТС	ТУ 92-891.029—91
Колба с тубусом с взаимозаменяемыми конусами (Бунзена)	ГОСТ 8682—93
Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая Rtx-225 (50 % цианопропилметил и 50 % фенилметил полисилоксан) длина 15 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма «RESTEK»	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82
Насос диафрагменный FT.19, фирма «KNF Neu Laboport»	
Палочки стеклянные	ТУ 9464-001-52876351—2000
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
Холодильник спиралевидный с внутренним охлаждением обратимый	ГОСТ 25336—82
Центрифуга MPW-350e с набором полипропиленовых банок емкостью 200 $см^3$	
Эксикатор вакуумный	ГОСТ 25336—82

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 жидкостный 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 и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы контроля при проведении процедуры контроля погрешности анализа.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С, относительной влажности не более 80 % и нормальном атмосферном давлении;
- выполнение измерений на жидкостном 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, установление градуировочной характеристики.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка диэтилового эфира

Диэтиловый эфир, 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 ч. Затем эфир сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей.

Диэтиловый эфир перегоняют при температуре 34,6 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 34,6 °С отбрасывают.

7.1.2. Приготовление бидистиллированной воды

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

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 1 %-го водного раствора серной кислоты

Раствор готовят из химически чистой концентрированной серной кислоты с плотностью 1,83 путем разведения 10,5 см^3 кислоты очищенной водой в мерной колбе на 1 000 см^3.

7.2.1.2. Приготовление смеси изопропилового спирта с 1 %-м раствором серной кислоты.

Раствор готовят в конической колбе на 100 см^3, смешивая 90 см^3 изопропилового спирта и 10 см^3 1 %-й серной кислоты (соотношение 9 : 1 по объему).

7.2.1.3. Приготовление 40 %-го раствора гидроокиси калия.

В мерную колбу на 100 см^3 переносят 40 г гидроокиси калия, куда предварительно наливают около 40 см^3 дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой).

7.2.1.4. Получение N-нитрозо-N-метилмочевины.

При отсутствии коммерческого препарата нитрозометилмочевины осуществляют его синтез.

При получении нитрозометилмочевины соблюдать осторожность и обязательно работать под тягой.

В круглодонную колбу на шлифе вместимостью 1 000 $см^3$, снабженную обратным холодильником, помещают 80 г метиламина гидрохлорида и 300 г мочевины, растворяют содержимое в 400 $см^3$ воды и нагревают 3 ч с обратным холодильником. После этого добавляют в раствор 110 г нитрита натрия, охлаждают в бане со льдом до – 10 °С и медленно при перемешивании вливают в смесь 600 г льда и 60 $см^3$ концентрированной серной кислоты, помещенную в стакан вместимостью 2 000 $см^3$, охлаждаемый снаружи смесью льда с поваренной солью. Выпавшее нитрозосоединение немедленно отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо отсасывают под вакуумом и промывают на фильтре ледяной водой.

ВНИМАНИЕ! Нитрозометилмочевину хранят в темной склянке в холодильнике, т. к. под действием света и тепла она может взорваться.

Продукт без дальнейшей очистки может быть использован для получения диазометана.

7.2.1.5. Получение раствора диазометана (метилирующей смеси).

ВНИМАНИЕ! Диазометан взрывоопасен и очень ядовит. При получении раствора диазометана, а также при работе с этим раствором необходимо соблюдать осторожность и обязательно работать под тягой.

В коническую колбу на 100 $см^3$ вносят 20 $см^3$ 40 %-го раствора гидроокиси калия и 50 $см^3$ диэтилового эфира, колбу помещают в баню со льдом и охлаждают до температуры 2—5 °С. Затем, постоянно встряхивая колбу, небольшими порциями прибавляют 5 г нитрозометилмочевины. Через 10 мин после внесения последней порции сливают эфирный раствор диазометана и сушат его 3 ч над небольшим количеством твердого едкого калия.

Полученный раствор диазометана годен в течение 1—2 суток при хранении в холодильнике в неплотно закрытом сосуде.

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.2.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией Фосэтила алюминия 1,0 мг/$см^3$.

Взвешивают 50 мг Фосэтила алюминия в мерной колбе объемом 50 $см^3$. Навеску растворяют в очищенной воде и доводят объем до метки водой. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования

и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике в течение 120 суток.

7.2.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией Фосэтила алюминия 100 мкг/ см^3.

Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 10 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки смесью изопропилового спирта с 1 %-м раствором серной кислоты (соотношение 9 : 1 по объему). Стандартный раствор № 2 используют для приготовления градуировочных растворов метилового производного Фосэтила алюминия и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике в течение 1 месяца.

7.2.2.3. Приготовление градуировочных растворов метилового производного Фосэтила алюминия.

Градуировочные растворы метилового производного Фосэтила алюминия используют для построения градуировочного графика. Растворы готовят непосредственно перед использованием.

7.2.2.3.1. Стандартный раствор № 3 с концентрацией метилового производного Фосэтила алюминия 2 мкг/см^3.

В концентратор объемом 50 см^3 помещают 1 см^3 стандартного раствора № 2, добавляют 7 см^3 метилирующей смеси (п. 7.2.1.5), закрывают концентратор пробкой и перемешивают его содержимое. Выдерживают в течение на 15 мин, периодически перемешивая содержимое концентратора. По истечении времени к смеси в концентраторе приливают 1 см^3 изопропилового спирта и выпаривают содержимое на роторном вакуумном испарителе при температуре 30 °С до объема 2—3 см^3. Раствор метилового производного Фосэтила алюминия переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Концентратор обмывают тремя порциями по 10 см^3 изопропилового спирта, которые также переносят в мерную колбу. Объем раствора в колбе доводят до метки изопропиловым спиртом, перемешивают и получают градуировочный раствор № 3 с концентрацией 2 мкг/см^3 (по Фосэтил алюминию). Раствор хранят в холодильнике в течение суток.

7.2.2.3.2. Стандартный раствор № 4 с концентрацией метилового производного Фосэтила алюминия 1 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3, доводят объем до метки изопропиловым спиртом и получают градуировочный раствор № 4 с концентрацией 1 мкг/см^3 (по Фосэтил алюминию). Раствор хранят в холодильнике в течение суток.

7.2.2.3.3. Стандартный раствор № 5 с концентрацией метилового производного Фосэтила алюминия 0,5 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3, доводят объем до метки изопропиловым спиртом и получают градуировочный раствор № 5 с концентрацией 0,5 мкг/см^3 (по Фосэтил алюминию). Раствор хранят в холодильнике в течение суток.

7.2.2.3.4. Стандартный раствор № 6 с концентрацией метилового производного Фосэтила алюминия 0,25 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 5 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3, доводят объем до метки изопропиловым спиртом и получают градуировочный раствор № 6 с концентрацией 0,25 мкг/см^3 (по Фосэтил алюминию). Раствор хранят в холодильнике в течение суток.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Фосэтила алюминия (метилового производнго) в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 мкг/см^3.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования, указанных в п. 9.3. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

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 21.08.79, а также в соответствии с ГОСТ 1726—85 «Огурцы свежие, реализуемые в розничной торговой сети», ГОСТ Р 51810—2001 «Томаты свежие, реализуемые в розничной торговой сети», ГОСТ Р 52183—2003 «Консервы. Соки овощные. Сок томатный. ТУ».

Пробы плодов томата и огурца 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 лет.

Пробы томатного сока хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более 10 суток.

9. Подготовка проб и выполнение измерений

9.1. Плоды огурца и томата

9.1.1. Экстракция

Образец измельченных плодов томата или огурца массой 50 г помещают в стакан гомогенизатора вместимостью 500 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ 1 %-го раствора серной кислоты и гомогенизируют в течение 1—2 мин. Суспензию переносят в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 $см^3$ и центрифугируют в течение 15 мин при скорости 4 000 об./мин. Экстракт фильтруют через вату в мерный цилиндр объемом 100 $см^3$ и доводят объем экстракта до 100 $см^3$ раствором 1 %-й серной кислоты. Отбирают пипеткой 5 $см^3$ фильтрата, помещают в мерный цилиндр объемом 50 $см^3$ и доводят объем до 50 $см^3$ изопропиловым спиртом. Полученный раствор отфильтровывают через фильтр «красная лента» в коническую колбу объемом 50 $см^3$. Отбирают из колбы пипеткой 10 $см^3$ раствора, помещают в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают до объема 1—2 $см^3$ на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С.

9.1.2. Метилирование

К остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1, приливают 10 $см^3$ метилирующей смеси, плотно закрывают крышкой, перемешивают и оставляют на 15 мин, периодически перемешивая содержимое в концентраторе. По истечении времени в концентратор добавляют 1 $см^3$ изопропилового спирта и выпаривают до объема 2—2,5 $см^3$ на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Остаток в концентраторе переносят в мерный цилиндр объемом 10 $см^3$. Исходный концентратор обмывают 1 $см^3$ изопропилового спирта, который также переносят в цилиндр. Объем раствора в цилиндре доводят до 4 $см^3$ изопропиловым спиртом.

В испаритель хроматографа вводят 1 $мм^3$ полученного раствора.

9.2. Томатный сок

Навеску томатного сока массой 25 г помещают в мерный цилиндр вместимостью 50 $см^3$ и доводят объем до 50 $см^3$ раствором 1 %-й серной кислоты. Отбирают пипеткой 5 $см^3$ полученного раствора, помещают в мерный цилиндр объемом 50 $см^3$ и доводят объем до 50 $см^3$ изопропиловым спиртом. Полученный раствор отфильтровывают через фильтр «красная лента» в коническую колбу объемом 50 $см^3$. Отбирают из колбы пипеткой 10 $см^3$ раствора, помещают в концентратор объемом

100 $см^3$ и выпаривают до объема 1—2 $см^3$ на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С.

Далее проводят метилирование, как указано в п. 9.1.2.

В испаритель хроматографа вводят 1 $мм^3$ полученного после метилирования раствора.

9.3. Условия хроматографирования

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.

Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая Rtx-225 (50 % цианопропилметил и 50 % фенилметил полисилоксан), длина 15 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма «RESTEK».

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 80 °С, выдержка 3 мин, нагрев колонки по 10 градусов в минуту до температуры 120 °С, а затем по 25 градусов в минуту до 260 °С.

Температура испарителя – 230 °С, температура детектора – 300 °С.

Газ 1 – гелий (газ-носитель), давление на входе – 50 кПа, линейная скорость – 29,143 см/с, давление на выходе – 101,3 кПа; поток через колонку – 0,915 $см^3$/мин; мертвое время – 0,86 мин.

Газ 2 – гелий, режим – Split less, деление потока – 1 : 40 (сброс пробы), начало сброса – 1 мин, длительность сброса – 2 мин, расход во время анализа – 20 $см^3$/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 – 10 $см^3$/мин.

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

Продувка детектора азотом после анализа – по 50 $см^3$/мин в течение 3 мин при температуре колонки 260 °С. Расход газов: Г1 – 50; Г2 – 40; Г4 – 40 $см^3$/мин.

Абсолютное время удерживания Фосэтила алюминия: 5,42 мин ± 2 %.

Объем вводимой пробы: 1 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 0,25—2,0 нг.

10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение химического анализа «Хроматэк Аналитик», версия 1.20.

Содержание Фосэтил алюминия в пробах 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 Фосэтил алюминия 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;
P – содержание Фосэтил алюминия 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):

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

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/кг;
r – значение предела повторяемости (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:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}, \text{ где}$$

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 2,0 мг/кг».**

** – 2,0 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:

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

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\bar{X}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно), мг/кг, при этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta, \text{ где}$$

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}, \text{ где}$$

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее арифметическое 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:

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

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

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):

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

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

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

14. Разработчики

Калинин В. А., профессор, канд. с-х. наук., Калинина Т. С., ст. н. сотр., канд. с.-х. наук, Довгилевич А. В., ст. н. сотр., канд. хим. наук, Калинин А. В., мл. н. сотр.

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: (499) 976-37-68, факс: (499) 976- 43-26

gost.e-ecolog.ru