**Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Определение остаточных количеств мефеноксама в моркови и арбузах методом капиллярной газожидкостной хроматографии

**Методические указания**
**МУК 4.1.3269—15**

Издание официальное

**Москва • 2016**

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 мефеноксама в моркови и арбузах методом капиллярной газожидкостной хроматографии

**Методические указания**
**МУК 4.1.3269—15**

ББК 51.23
О62

О62 **Определение** остаточных количеств мефеноксама в моркови и арбузах методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016.—18 с.

ISBN 978—5—7508—1427—5

1. Разработаны сотрудниками «ГНУ Всероссийский НИИ фитопатологии» (Л. В. Дубовая, А. М. Макеев).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22 мая 2015 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 18 июня 2015 г.

4. Введены впервые.

**ББК 51.23**

ISBN 978—5—7508—1427—5

**© Роспотребнадзор, 2016**
**© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016**

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
18 июня 2015 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Определение остаточных количеств мефеноксама в моркови и арбузах методом капиллярной газожидкостной хроматографии

## Методические указания МУК 4.1.3269—15

Свидетельство о метрологической аттестации № РОСС RU. 0001.310430/0224. 20.11.14.

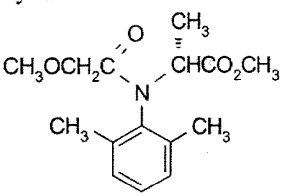
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения массовых концентраций мефеноксама в моркови и арбузах в диапазоне 0,025—0,25 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: мефеноксам.

Название действующего вещества по ИЮПАК: Метил N-(метоксиацетил)-N-(2,6-ксилил)-D-аланинат.

Структурная формула:




Эмпирическая формула: $C_{15}H_{21}NO_4$.

Молекулярная масса: 279,3.

(R) – энантиомер металаксила. Вязкая жидкость от бледно-желтого до светло-коричневого цвета. Температура плавления: –38,7 °С. Температура кипения: разлагается при 270 °С. Давление паров при 25 °С: 3,3 мПа. Коэффициент распределения н-октанол/вода: $K_{OW}$ log P = 1,71. Растворимость (г/дм$^3$) при 25 °С: вода – 26, н-гексан – 59, смешивается с ацетоном, этилацетатом, метанолом, дихлорметаном, толуолом и н-октанолом.

Вещество устойчиво к фотолизу и гидролизу в кислых и нейтральных условиях ($DT_{50}$ > 200 дней), в щелочных условиях (pH 9) $DT_{50}$ = 116 дней.

В биологически активных почвах в аэробных условиях мефеноксам разлагается со средним значением $DT_{50}$ = 21 день.

*Краткая токсикологическая характеристика*

Острая пероральная токсичность ($LD_{50}$) для крыс – 667 мг/кг; острая дермальная токсичность ($LD_{50}$) для крыс – > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность ($LC_{50}$) для крыс – > 2 290 мг/м$^3$ воздуха. $LC_{50}$ для рыб > 100 мг/дм$^3$ (96 ч). Фунгицид нетоксичен для птиц, пчел и дождевых червей.

*Область применения препарата*

Мефеноксам – системный фунгицид защитного и искореняющего действия из класса фениламидов. Высокоэффективен против возбудителей фитофтороза картофеля и томатов, мильдью винограда, ложной мучнистой росы и корнееда овощных культур, сахарной свеклы и подсолнечника, увядания растений кукурузы.

Применяется в России в качестве протравителя семян сахарной свеклы и подсолнечника с нормой расхода препарата 0,17—1,0 кг д.в./т. Помимо этого, мефеноксам в составе смесевых препаратов с фунгицидами защитного действия используется для двух-трехкратной обработки посевов овощных культур, картофеля и винограда в течение вегетационного периода с нормой расхода 0,1—0,2 кг д.в./га.

## 1. Метрологические характеристики

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 всего диапазона измерений ($n$ = 20) приведены в табл. 2.

Таблица 1

**Метрологические параметры**

| Анализируемый объект | Диапазон определяемых концентраций, мг/кг | Показатель точности (границы относительной погрешности, $P = 0,95$), $\pm \delta$, % | Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), $\sigma_r$, % | Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$, % | Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r$, % | Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), $R$, % ($P = 0,95$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Морковь | 0,025—0,25 | 50 | 2,1 | 2,9 | 5,9 | 8,1 |
| Арбуз | 0,025—0,25 | 50 | 3,2 | 4,5 | 9,0 | 12,6 |

Таблица 2

**Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата**

| Анализируемый объект | Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | предел обнаружения, мг/кг | диапазон определяемых концентраций, мг/кг | средняя полнота извлечения,% | стандартное отклонение, % | доверительный интервал среднего результата, % |
| Морковь | 0,025 | 0,025—0,25 | 88,0 | 2,27 | ± 1,20 |
| Арбуз | 0,025 | 0,025—0,25 | 89,4 | 2,66 | ± 1,41 |

## 2. Метод измерений

Метод основан на определении мефеноксама с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии с термоионным детектором после экстракции его из образцов ацетоном, очистки экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с оксидом алюминия.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

## 3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

### *3.1. Средства измерений*

| | |
|---|---|
| Газовый хроматограф с термоионным детектором | |
| Весы аналитические с пределом взвешивания до 110 г и допустимой погрешностью 0,0001 г | ГОСТ Р 53228—08 |
| Весы лабораторные с пределом взвешивания до 160 г и допустимой погрешностью 0,005 г | ГОСТ Р 53228—08 |
| Колбы мерные вместимостью 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2, 2-1000-2 | ГОСТ 1770—74 |
| Пипетки градуированные 1-1-2-1, 1-1-2-2, 1-2-2-5, 1-2-2-10 | ГОСТ 29227—91 |
| Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой П-2-5-0,1; П-2-10-0,2 | ГОСТ 1770—74 |
| Цилиндры мерные 1-25, 1-50, 1-250, 1-500, 1-1000 | ГОСТ 1770—74 |
| Микрошприц для ввода образцов для газового хроматографа вместимостью 1—10 $см^3$ | ТУ 64-1-2850 |

**Примечание.** Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

### *3.2. Реактивы*

| | |
|---|---|
| Мефеноксам, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 99,0 % | |
| Ацетон, осч | ТУ 6-09-3513—86 |
| Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистиллированная) | ГОСТ Р 52501—05 |
| Гелий газообразный, очищенный (или азот) | ТУ 0271-135-31323949—05 |
| н-Гексан, хч | ТУ 2631-003-05807999—98 |
| Железо серно-кислое закисное, хч | ГОСТ 4148—78 |
| Калия перманганат, хч | ГОСТ 20490—75 |
| Калий углекислый, хч | ГОСТ 4221—76 |
| Кальция хлорид, хч | ГОСТ 4161—77 |
| Кислота серная концентрированная, хч | ГОСТ 4204—77 |
| Метилен хлористый (дихлорметан), хч | ТУ 6-09-2662—77 |
| Натрия гидроксид, хч | ГОСТ 4328—77 |
| Натрий углекислый, хч | ГОСТ 83—79 |
| Натрий серно-кислый безводный, хч | ГОСТ 4166—76 |
| Натрия хлорид, хч | ГОСТ 4233—77 |

| | |
|---|---|
| Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), хч | ГОСТ 22300—76 |
| Эфир диэтиловый, чда | ТУ 2600-001-43852015—02 |

**Примечание.** Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией.

### *3.3. Вспомогательные устройства, материалы*

| | |
|---|---|
| Ванна ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц | |
| Генератор водорода | |
| Гомогенизатор с металлическим стаканом вместимостью не менее 500 $см^3$ и скоростью вращения ножа не менее 10 000 об./мин | |
| Компрессор | |
| Воронка Бюхнера | ГОСТ 9147—80 |
| Воронки делительные вместимостью 100 и 250 $см^3$ | ГОСТ 9737—93 |
| Воронки лабораторные, стеклянные | ГОСТ 25336—82 |
| Колба Бунзена вместимостью 250 $см^3$ | ГОСТ 25336—82 |
| Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 50, 100 $см^3$ | ГОСТ 9737—93 |
| Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм с нанесенной пленкой из смеси: 5 % дифенилполисилоксана и 95 % диметилполисилоксана толщиной 0,5 мкм | |
| Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 25 см и внутренним диаметром 8—10 мм | |
| Оксид алюминия нейтральный для колоночной хроматографии с размером частиц 0,063—0,200 мм | |
| Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар | |
| Стаканы химические вместимостью 100 и 250 $см^3$ | ГОСТ 25336—82 |
| Стекловата | |
| Установка для перегонки растворителей с дефлегматором | ГОСТ 9737—93 (ИСО 641—75) |
| Фильтры бумажные средней плотности | ТУ 6-09-1678—86 |

**Примечание.** Допускается использование вспомогательных средств измерений, устройств и материалов 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—76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см$^2$), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576-03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

## 5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, освоившие метод анализа и уложившиеся в нормативы контроля.

## 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 органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов и раствора внесения, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка колонки с оксидом алюминия, проверка хроматографического поведения мефеноксама на колонке.

### *7.1. Подготовка органических растворителей*

#### *7.1.1. Очистка н-гексана*

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

#### *7.1.2. Очистка ацетона*

Ацетон перегоняют над перманганатом калия и калием углекислым (на 1 $дм^3$ ацетона 10 г калия перманганата и 2 г калия углекислого).

#### *7.1.3. Очистка диэтилового эфира*

Растворитель предварительно встряхивают со свежеприготовленным раствором железа серно-кислого закисного, а затем последовательно промывают 0,5 %-м раствором перманганата калия, 5 %-м раствором гидроксида натрия и водой, после чего сушат над хлоридом кальция и перегоняют.

#### *7.1.4. Хлористый метилен и этилацетат*

*Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %*

Навеску (5 ± 0,1) г натрия углекислого растворяют в конической колбе в (40—60) $см^3$ деионизованной воды. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем раствора до метки деионизованной водой. Раствор хранят при комнатной температуре не более недели.

Хлористый метилен и этилацетат промывают последовательно раствором натрия углекислого с массовой долей 5 %, насыщенным раствором хлорида кальция, сушат над безводным углекислым калием и перегоняют. Растворители хранят в темной посуде при комнатной температуре не более 14 дней.

### *7.2. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения*

*7.2.1. Исходный градуировочный раствор мефеноксама с массовой концентрацией 100 мкг/см$^3$.* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают (0,010 ± 0,0001) г мефеноксама, растворяют в 40—50 см$^3$ этилацетата, доводят объем раствора этим же растворителем до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре не выше –12 °С не более 3 месяцев.

*7.2.2. Градуировочный раствор мефеноксама с массовой концентрацией 10 мкг/см$^3$ (раствор № 1).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 10 см$^3$ исходного градуировочного раствора мефеноксама с массовой концентрацией 100 мкг/см$^3$ (п. 7.2.1), доводят объем раствора до метки этилацетатом, тщательно перемешивают. Этот раствор используют для приготовления рабочих градуировочных растворов № 2—5.

Для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения мефеноксама из исследуемых образцов используют ацетоновый раствор мефеноксама с концентрацией 10 мкг/см$^3$.

Градуировочный раствор № 1 и ацетоновый раствор мефеноксама хранят в морозильной камере при температуре не выше –12 °С не более месяца.

*7.2.3. Градуировочные растворы мефеноксама с массовой концентрацией 0,2—2,0 мкг/см$^3$ (растворы № 2—5).* В 4 мерные колбы вместимостью 50 см$^3$ помещают 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см$^3$ градуировочного раствора № 1 мефеноксама с массовой концентрацией 10 мкг/см$^3$ (п. 7.2.2), доводят до метки смесью гексан–этилацетат с объемным соотношением компонентов 8 : 2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией мефеноксама 0,2; 0,4; 1,0 и 2,0 мкг/см$^3$ соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед использованием.

### *7.3. Установление градуировочной характеристики*

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мкВ) от концентрации мефеноксама в растворе (мкг/см$^3$), устанавливают методом абсолютной градуировки по 4 градуировочным растворам.

В инжектор хроматографа вводят по 1 мм$^3$ каждого градуировочного раствора (п. 7.2.3) и анализируют при условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Расхож-

дение между параллельными определениями не должно превышать предел повторяемости *r*.

По полученным данным строят градуировочную характеристику.

### *7.4. Приготовление смесей гексан–диэтиловый эфир для очистки экстрактов на колонке с оксидом алюминия*

*7.4.1. Смесь гексан–диэтиловый эфир (объемное соотношение 85 : 15).* В мерную колбу вместимостью 250 см$^3$ помещают 37,5 см$^3$ диэтилового эфира, доводят до метки гексаном, перемешивают. Смесь готовят непосредственно перед использованием.

*7.4.2. Смесь гексан–диэтиловый эфир (объемное соотношение 1 : 1).* В мерную колбу вместимостью 250 см$^3$ помещают 125 см$^3$ диэтилового эфира, доводят до метки гексаном, перемешивают. Смесь готовят непосредственно перед использованием.

### *7.5. Подготовка колонки с оксидом алюминия для очистки экстракта*

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 8—10 мм уплотняют тампоном из стекловаты, медленно выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 10 г оксида алюминия V степени активности в 15 см$^3$ гексана (оксид алюминия V степени активности по Брокману получают добавлением 15 % воды к оксиду алюминия I степени активности). Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного серно-кислого натрия высотой 1 см. Колонку промывают 15 см$^3$ гексана со скоростью 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

### *7.6. Проверка хроматографического поведения мефеноксама на колонке с оксидом алюминия*

В круглодонную колбу вместимостью 10 см$^3$ помещают 0,2 см$^3$ градуировочного раствора № 1 мефеноксама с концентрацией 10 мкг/см$^3$ в этилацетате (п. 7.2.2). Отдувают растворитель током теплого воздуха, остаток растворяют в 2 см$^3$ смеси гексан–диэтиловый эфир в объемном соотношении 85 : 15, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонку с оксидом алюминия, подготовленную по п. 7.5. Промывают колонку 20 см$^3$ смеси гексан–диэтиловый эфир (85 : 15, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Затем через колонку пропускают 40 см$^3$ смеси гексан–диэтиловый эфир в объемном соотношении 1 : 1, отбирая последовательно по 5 см$^3$ элюата. Каждую фракцию упаривают на ротационном вакуумном испа-

рителе при температуре не выше 30 °С, сухие остатки растворяют в 2 см$^3$ смеси гексан–этилацетат (8 : 2, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и анализируют на содержание мефеноксама по п. 9.4.

По результатам обнаружения мефеноксама в каждой из фракций определяют объем смеси гексан–диэтиловый эфир (1 : 1, по объему), необходимый для полного вымывания мефеноксама из колонки.

**Примечание.** Проверку хроматографического поведения мефеноксама следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии сорбентов и растворителей.

## 8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51782—01 «Морковь столовая свежая, реализуемая в розничной торговой сети. Технические условия», ГОСТ 28275—94 «Морковь столовая свежая. Руководство по хранению», ГОСТ 1721—85 «Морковь столовая свежая, заготовляемая и поставляемая. Технические условия», ГОСТ 7177—80 «Арбузы продовольственные свежие. Технические условия», «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051—79 от 21.08.79).

Отобранные пробы корнеплодов моркови и арбуза хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике в темноте не более 1 месяца. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С.

Перед анализом образцы измельчают.

## 9. Выполнение определения

### *9.1. Экстракция*

Измельченный образец моркови или арбуза массой 20 г помещают в стакан гомогенизатора вместимостью 500 см$^3$, добавляют 100 см$^3$ ацетона и гомогенизируют 3 минуты при 10 000 об./мин. Гомогенат фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр средней плотности в колбу вместимостью 250 см$^3$. Осадок на фильтре промывают 50 см$^3$ ацетона. Объединенный фильтрат переносят в мерный цилиндр на 250 см$^3$, доводят общий объем раствора до 200 см$^3$ ацетоном, перемешивают. Аликвоту раствора объемом 50 см$^3$, эквивалентную 5 г образца, переносят в круглодонную колбу вместимостью 100 см$^3$, добавляют 20 см$^3$ деионизованной воды и раствор упаривают до

водного остатка (около 15 см$^3$) на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.

### *9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей*

*Приготовление раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм$^3$* (0,1 М раствор). Растворяют (4 ± 0,1) г гидроксида натрия в (70—100) см$^3$ деионизованной воды, затем раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см$^3$ и доводят объем раствора до метки деионизованной водой. Раствор хранят при комнатной температуре не более 1 месяца.

Водный остаток, полученный по п. 9.1, переносят в делительную воронку вместимостью 250 см$^3$. Колбу ополаскивают 10 см$^3$ деионизованной воды, которые также переносят в делительную воронку. Вносят в воронку 10 см$^3$ насыщенного водного раствора хлорида натрия, 30 см$^3$ хлористого метилена и содержимое интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз нижний органический слой сливают в делительную воронку вместимостью 250 см$^3$. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя по 20 см$^3$ хлористого метилена. К объединенной дихлорметановой фракции, помещенной в делительную воронку, приливают 50 см$^3$ 0,1 М раствора гидроксида натрия и смесь интенсивно встряхивают в течение 2 минут. После разделения фаз нижний дихлорметановый слой фильтруют через слой безводного серно-кислого натрия в круглодонную колбу вместимостью 100 см$^3$ и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 30 °С. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.3.

### *9.3. Очистка экстракта на колонке с оксидом алюминия*

Сухой остаток в круглодонной колбе, полученный по п. 9.2, растворяют в 3 см$^3$ смеси гексан–диэтиловый эфир (85 : 15, по объему), помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.5. Колбу обмывают 2 см$^3$ смеси гексан–диэтиловый эфир (85 : 15, по объему), которые также наносят на колонку. Промывают колонку 20 см$^3$ смеси гексан–диэтиловый эфир (85 : 15, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, элюат отбрасывают. Мефеноксам элюируют с колонки 30 см$^3$ смеси гексан–диэтиловый эфир (1 : 1, по объему), собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу вместимостью 100 см$^3$. Раствор упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 30 °С. Остаток экстрактов растворяют

в 1,25 см$^3$ смеси гексан–этилацетат с объемным соотношением компонентов 8 : 2, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и анализируют на содержание мефеноксама по п. 9.4.

### *9.4. Условия хроматографирования*

Газовый хроматограф с термоионным детектором, снабженный приспособлениями для капиллярной колонки.

Хроматографическая кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм с нанесенной пленкой из смеси: 5 % дифенилполисилоксана и 95 % диметилполисилоксана толщиной 0,5 мкм.

Температура: детектора – 290 °С;
испарителя – 270 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 170 °С, выдержка 2 мин; нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 230 °С, выдержка – 0 мин.; нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 245 °С, выдержка 3 мин; нагрев со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 280 °С, выдержка – 10 мин.

Расход газов: газа-носителя (гелий) – 2,0 см$^3$/мин;
водорода – 4,4 см$^3$/мин;
воздуха – 175 см$^3$/мин;
поток поддува – 28 см$^3$/мин.

Объем вводимой пробы: 1 мм$^3$.

Линейный диапазон детектирования: 0,20—2,0 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 2,0 мкг/см$^3$, разбавляют смесью гексан–этилацетат в объемном соотношении 8 : 2.

## 10. Обработка результатов анализа

Содержание мефеноксама в пробе ($X$, мг/кг) рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V}{m}, \text{ где}$$

$C$ – концентрация мефеноксама, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см$^3$;

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

$m$ – масса анализируемой части образца, соответствующая доле экстракта, использованной для очистки на колонке с оксидом алюминия и последующего хроматографического определения, г.

## 11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

$r$ – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2{,}8\sigma_r$.

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;

$\Delta$ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

$\delta$ – 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 мефеноксама в пробах моркови и арбуза – менее 0,025 мг/кг»**.

* – 0,025 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—02 «Точ-

ность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии опытов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее двух образцов концентраций для градуировки, содержание мефеноксама в которых должно охватывать весь диапазон от 0,2 до 2,0 мкг/см$^3$.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого градуировочного раствора, используемого для контроля, сохраняется соотношение:

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \leq B \text{, где} \qquad (2)$$

$X$ – содержание мефеноксама в пробе при контрольном измерении, мкг;

$C$ – известное содержание мефеноксама в градуировочном растворе, взятом для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг;

$B$ – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % (равен 10 % при $P = 0{,}95$).

Если величина расхождения ($A$) превышает 10 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов мефеноксама, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.3.

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

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\bar{X}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компо-

нента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно), мг/кг.

Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = \pm 0{,}84\Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации:

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

$\Delta$ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

Контроль проводят путем сравнения результата контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля $K$.

Результат контрольной 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, 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 контрольной процедуры ($K_к$) с нормативом контроля ($K$).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (3)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (3) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (3) 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 условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предел воспроизводимости ($R$):

$$\frac{2\cdot|X_1 - X_2|\cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq R \text{, где} \qquad (4)$$

$X_1$, $X_2$ – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/кг;

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

**Определение остаточных количеств мефеноксама в моркови и арбузах методом капиллярной газожидкостной хроматографии**

**Методические указания**
**МУК 4.1.3269—15**

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 22.01.16

Формат 60x84/16 Печ. л. 1,25
Тираж 125 экз. Заказ 2

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
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а

Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

gost.e-ecolog.ru