Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств аметоктрадина в воде, почве, огурцах, салате, луке-репке, моркови, томатах, клубнях и зеленой массе картофеля, винограде и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3130—13

Издание официальное

Москва • 2014

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 аметоктрадина в воде, почве, огурцах, салате, луке-репке, моркови, томатах, клубнях и зеленой массе картофеля, винограде и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3130—13

ББК 51.21+51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств аметоктрадина в воде, почве, огурцах, салате, луке-репке, моркови, томатах, клубнях и зеленой массе картофеля, винограде и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2014.—16 с.

ISBN 978—5—7508—1314—8

1. Разработаны ГПУ Всероссийский НИИ защиты растений Россельхозакадемии (В. И. Долженко, И. А. Цибульская, Т. Д. Черменская, А. С. Комарова, В. В. Человечкова); ГБОУ ДПО «Российская медицинская академия последипломного образования» Минздрава России (М. С. Орлов).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 29 октября 2013 г. № 3).

3. Утверждены врио руководителя Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главного государственного санитарного врача Российской Федерации А. Ю. Поповой 12 ноября 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21+51.23

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

Подписано в печать 25.09.14

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 200 экз. Заказ 58

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 8(495)952-50-89

© Роспотребнадзор, 2014
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2014

УТВЕРЖДАЮ
Врио руководителя Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главного государственного санитарного врача Российской Федерации
А. Ю. Попова
12 ноября 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств аметоктрадина в воде, почве, огурцах, салате, луке-репке, моркови, томатах, клубнях и зеленой массе картофеля, винограде и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3130—13

Свидетельство о метрологической аттестации № 01.5.04.129/01. 00043/2013.

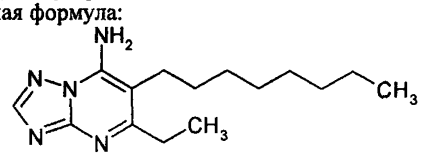
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации аметоктрадина в воде в диапазоне концентраций 0,001—0,01 мг/дм^3, в почве, огурцах, луке-репке, моркови, томатах, клубнях и зеленой массе картофеля, винограде и виноградном соке в диапазоне концентраций 0,01—0,1 мг/кг, в салате в диапазоне концентраций 0,005—0,05 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: аметоктрадин.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 6-октил-5-этил-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-амин.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{15}H_{25}N_5$.

Молекулярная масса: 275,39.

Химически чистое вещество представляет собой кристаллический порошок бежевого цвета без запаха.

Температура плавления: 198 °С.

Коэффициент распределения в системе н-октанол–вода K_{ow} lgP > 4,4 (20 °С).

Растворимость в воде (мг/дм^3, 20 °С): 0,15.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 20 °С): диметилсульфоксид – 10,7, метанол – 7,2, дихлорметан – 3,0, ацетон – 1,9, этилацетат – 0,8, ацетонитрил – 0,5, толуол – 0,1, *н*-гептан – 0,01.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность $ЛД_{50}$ > 2 000 мг/кг массы тела. Острая кожная токсичность $ЛД_{50}$ > 2 000 мг/кг массы тела. Острая ингаляционная токсичность $ЛК_{50}$ (4 ч) > 5,3 мг/л. Раздражающее действие для кроликов: кожа – не раздражает; глаза – не раздражает.

Сенсибилизация – не обладает.

Область применения: системный высокоизбирательный фунгицид, применяется на овощах и винограде против фитофтороза, переноспороза, бремия и др.

В России для аметоктрадина гигиенические нормативы не установлены.

1. Погрешность измерений

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.

Таблица 1

Метрологические параметры

Объект анализа	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм^3)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{R_л}$, %	Показатель воспроизводимости, σ_R, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности), ± δ, %
1	2	3	4	5	6
Вода	0,001—0,01	8	9	11	22
Почва	0,01—0,1	7	9	12	23
Огурцы	0,01—0,1	7	9	12	23
Салат	0,005—0,05	9	11	12	24
Лук-репка	0,01—0,1	9	11	12	24
Томаты	0,01—0,1	9	11	12	24

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6
Морковь	0,01—0,1	7	9	12	23
Зеленая масса картофеля	0,01—0,1	9	11	12	24
Клубни картофеля	0,01—0,1	8	9	11	22
Виноград	0,01—0,1	9	11	12	24
Виноградный сок	0,01—0,1	7	9	12	23
* Соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ при коэффициенте охвата $k = 2$					

Таблица 2

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

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг (мг/дм^3)	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм^3)	Полнота извлечения, %	Стандартное отклонение, S	Доверительный интервал среднего результата, ± %
Вода	0,001	0,001—0,01	91,9	1,60	0,80
Почва	0,01	0,01—0,1	88,9	2,16	1,08
Огурцы	0,01	0,01—0,1	78,9	2,92	1,46
Салат	0,005	0,005—0,05	85,7	7,05	3,53
Лук-репка	0,01	0,01—0,1	81,0	4,31	2,16
Томаты	0,01	0,01—0,1	86,2	5,99	2,99
Морковь	0,01	0,01—0,1	78,2	2,08	1,04
Зеленая масса картофеля	0,01	0,01—0,1	89,6	3,74	1,87
Клубни картофеля	0,01	0,01—0,1	79,2	1,86	0,93
Виноград	0,01	0,01—0,1	90,7	4,62	2,31
Виноградный сок	0,01	0,01—0,1	92,0	3,23	1,62

2. Метод измерений

Методика основана на определении аметоктрадина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового детектора после его извлечения из образцов водно-ацетоновой смесью, очистки перераспределением в системе несмеши-

вающихся растворителей и последующей очистки на патроне для твердофазной экстракции.

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

Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Высокоэффективный жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки	
Весы аналитические с пределом взвешивания до 210 г и пределом допустимой погрешности 0,2 мг	ГОСТ 24104—01
Весы технические с пределом взвешивания до 400 г и допустимой погрешностью 0,1 г	ГОСТ 24104—01
Колбы мерные на 10, 100 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Микродозаторы одноканальные переменного объема от 200 до 1 000 $мм^3$ и от 1 до 5 $см^3$	
Цилиндры мерные на 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 23932—90

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

3.2. Реактивы

Аметоктрадин с содержанием основного вещества 99,7 %	
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, хч	ТУ 6-09-3534—87
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная, деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-3375—78
Кислота ортофосфорная, хч	ГОСТ 6552—80
Магний серно-кислый семиводный, хч	ГОСТ 4523—77
Метилен хлористый, хч	ТУ 2631-019-44493179—98
Натрия гидроксид, хч	ГОСТ 4328—77

Натрий серно-кислый безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, чда	ГОСТ 4233—77
Смесь № 1: гексан–ацетон в соотношении 9 : 1 по объему	
Смесь № 2: гексан–ацетон в соотношении 4 : 1 по объему	
Смесь № 3: ацетон–вода в соотношении 3 : 1 по объему	
Подвижная фаза для ВЭЖХ: смесь ацетонитрила и 0,005 М раствора ортофосфорной кислоы в соотношении 35 : 65.	

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки растворителей.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аналитическая колонка для неионогенных среднеполярных соединений (100 × 2,1) мм, 1,7 мкм	
Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-1081—73
Воронки лабораторные	ГОСТ 25336—82
Воронки делительные вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 25, 100 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колбы плоскодонные конические вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Патроны аминофазные ионообменные	ТУ 4215-002-05451931—94
Пробирки полипропиленовые центрифужные с крышками объемом 50 $см^3$	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Ультразвуковая ванна с рабочей частотой 35 кГц	
Фильтры бумажные быстрой фильтрации	ТУ 6.091678—86
Центрифуга с максимальной рабочей частотой вращения 4 000 об./мин	

Примечание. Допускается применение 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—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—2009, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07.

Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

5. Требования к квалификации операторов

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

6. Условия измерений

При выполнении измерений выполняют следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;
- выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к определению

7.1. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа колонку кондиционируют в потоке подвижной фазы (0,1—0,2 $см^3$/мин) до стабилизации нулевой линии.

7.3. Кондиционирование патрона для твердофазной экстракции

Патрон для удаления кислотных компонентов пробы (слабоосновный анионообменник с привитыми аминогруппами) промывают 2 $см^3$ смеси № 2, затем 3 $см^3$ смеси № 1.

7.2. Приготовление растворов

7.3.1. 0,005 М раствор ортофосфорной кислоты: (0,5 ± 0,01) г 98 % ортофосфорной кислоты помещают в мерную колбу объемом 1 $дм^3$, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки.

7.3.2. Для приготовления подвижной фазы смешивают ацетонитрил с 0,005 М раствором ортофосфорной кислоты в соотношении 35 : 65 по объёму, используя мерные цилиндры.

7.3.3. 20 %-й раствор натрия хлористого: в мерную колбу объемом 1 $дм^3$ помещают 200 г натрия хлористого, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки.

7.3.4. 0,2 М раствор натрия гидроксида: 8,0 г натрия гидроксида помещают в мерную колбу объемом 1 $дм^3$, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки.

7.4. Приготовление основного и градуировочных растворов

7.4.1. Основной раствор с концентрацией 0.5 мг/см^3: точную навеску аметоктрадина (50 ± 0,5) мг помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в метаноле и доводят объем до метки метанолом.

7.4.2. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы с концентрациями аметоктрадина 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 и 1,0 $мкг/см^3$ готовят методом последовательного разбавления по объему, используя раствор подвижной фазы (смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 35 : 65).

7.4.2.1. Раствор № 1 с концентрацией 1,0 мкг/см^3: в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 0,2 $см^3$ основного раствора и доводят до метки подвижной фазой.

7.4.2.2. Раствор № 2 с концентрацией 0,5 мкг/см^3: в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 5,0 $см^3$ раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.4.2.3. Раствор № 3 с концентрацией 0,2 мкг/см^3: в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 2 $см^3$ раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.4.2.4. Раствор № 4 с концентрацией 0,1 мкг/см^3: в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 1 $см^3$ раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.4.2.5. Раствор № 5 с концентрацией 0,05 мкг/см³: в мерную колбу вместимостью 10 см³ помещают 0,5 см³ раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

Основной раствор можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 1 месяца, градуировочные растворы – в течение недели.

При изучении полноты определения аметоктрадина в воде, почве, огурцах, салате, луке-репке, моркови, томатах, клубнях и зеленой массе картофеля, винограде и виноградном соке используют ацетонитрильные растворы вещества, приготовленные из основного раствора методом последовательного разбавления по объему ацетонитрилом.

7.5. Построение градуировочного графика

Для установления градуировочной характеристики (площадь пика – концентрация аметоктрадина в растворе) в хроматограф вводят по 10 мм³ градуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых концентраций). Затем измеряют площади пиков и строят график зависимости среднего значения площади пика от концентрации аметоктрадина в градуировочном растворе.

Методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент (K) в уравнении линейной регрессии:

$$C = K \cdot S, \text{ где}$$

S – площадь пика градуировочного раствора.

Градуировку признают удовлетворительной, если значение коэффициента линейной корреляции оказывается не ниже 0,99.

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

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

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

C – аттестованное значение массовой концентрации аметоктрадина в градуировочном растворе;

C_K – результат контрольного измерения массовой концентрации аметоктрадина в градуировочном растворе;

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{контр.}$ = 10 % при P = 0,95).

7.6. Проверка хроматографического поведения аметоктрадина на патроне

В круглодонную колбу емкостью 10 см^3 отбирают 1 см^3 стандартного раствора аметоктрадина с концентрацией 1 мкг/см^3. Отдувают растворитель током воздуха. Остаток растворяют в 1 см^3 смеси № 1 и переносят на подготовленный патрон (п. 7.2). Колбу обмывают 1 см^3 смеси № 1 и смыв тоже переносят на патрон. Промывают патрон 3 см^3 смеси № 1, элюат отбрасывают. Затем элюируют аметоктрадин смесью № 2 со скоростью 1—2 капли в секунду. Отбирают фракции по 2 см^3, упаривают досуха, растворяют в 1 см^3 подвижной фазы (ацетонитрил – 0,005 М раствор ортофосфорной кислоты, 35 : 65) и анализируют по п. 9.6.

Фракции, содержащие аметоктрадин, объединяют и вновь анализируют.

Устанавливают уровень вещества в элюате, определяют полноту смывания с патрона и необходимый для очистки объем элюата.

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

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 микроколичеств пестицидов» (№ 2051—79 от 21.08.79), а также в соответствии с ГОСТ Р 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб»; ГОСТ 28168—89 «Почвы. Отбор проб». Отбор проб овощей производится в соответствии с техническими условиями по ГОСТ 1726—85 «Огурцы свежие»; ГОСТ 27166—86 «Лук репчатый свежий, заготовляемый и поставляемый»; ГОСТ 1721—85 «Морковь столовая свежая, заготовляемая и поставляемая»; ГОСТ 1725—85 «Томаты свежие»; ГОСТ 7194—81 «Картофель свежий. Правила приемки и методы определения качества». Отбор проб винограда проводится в соответствии с техническими условиями по ГОСТ 25896—83 «Виноград свежий столовый». Для длительного хранения пробы почвы подсушиваются при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Сухие почвенные образцы могут храниться в течение года. Перед анализом сухую почву доводят до стандартной влажности, просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Пробы

овощей и винограда хранят до анализа в герметичной полиэтиленовой упаковке в морозильной камере при –18 °С.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция аметоктрадина из воды

Пробу воды 100 см^3 помещают в делительную воронку вместимостью 250 см^3, добавляют 30 см^3 хлористого метилена и интенсивно встряхивают 2—3 мин. После полного разделения фаз нижний органический слой отбирают, к водному добавляют 30 см^3 хлористого метилена и экстракцию повторяют. Объединенные органические фракции пропускают через воронку, содержащую безводный натрий серно-кислый, и собирают в круглодонную колбу вместимостью 25 см^3. Растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 подвижной фазы и 10 мм^3 вводят в хроматограф.

9.2. Экстракция аметоктрадина из почвы

Навеску измельченной почвы 10 г помещают в полипропиленовую центрифужную пробирку вместимостью 50 см^3, последовательно добавляют 5 см^3 воды, 10 см^3 ацетонитрила, 8 г семиводного магния серно-кислого и 1 г натрия хлористого. Пробирку плотно закрывают и помещают в аппарат для встряхивания на 10 мин, затем центрифугируют в течение 10 мин при скорости 4 000 об./мин. От верхнего ацетонитрильного слоя отбирают аликвоту 5 см^3, переносят в круглодонную колбу вместимостью 25 см^3. Растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Сухой остаток подвергают очистке по п. 9.5.

9.3. Экстракция аметоктрадина из огурцов, салата, лука-репки, моркови, томатов, винограда, зеленой массы и клубней картофеля

Навеску измельченной культуры (5 г – зеленая масса картофеля, 10 г – огурцы, салат, лук-репка, морковь, томаты, виноград, клубни картофеля) помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 30 см^3 смеси № 3 и колбу помещают в ультразвуковую ванну на 10 мин. Водноацетоновый экстракт декантируют в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3, пропуская через бумажный фильтр быстрой фильтрации, к остатку в колбе добавляют 20 см^3 смеси № 3 и повторяют экстракцию. Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка, добавляют 20 см^3 20 %-го водного раствора натрия хлористого, доводят объем до 100 см^3 0,2 М раство-

ром натрия гидроксида и переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, добавляют 30 $см^3$ хлористого метилена и интенсивно встряхивают 2—3 мин. После полного разделения фаз нижний органический слой отбирают, к водному добавляют 30 $см^3$ хлористого метилена и экстракцию повторяют. Объединенные органические фракции промывают в делительной воронке 20 $см^3$ 0,2 М раствора натрия гидроксида, собирают в круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$, пропуская через воронку, содержащую безводный натрий серно-кислый. Растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Сухой остаток подвергают очистке на патроне по п. 9.5.

9.4. Экстракция аметоктрадина из виноградного сока

Навеску 10 г сока помещают в стакан вместимостью 150 $см^3$, добавляют 20 $см^3$ 20 %-го водного раствора натрия хлористого, доводят объем до 100 $см^3$ 0,2 М раствором натрия гидрокида и переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, добавляют 30 $см^3$ хлористого метилена и интенсивно встряхивают 2—3 мин. После полного разделения фаз нижний органический слой отбирают, к водному добавляют 30 $см^3$ хлористого метилена и экстракцию повторяют. Объединенные органические фракции промывают в делительной воронке 20 $см^3$ 0,2 М раствора натрия гидроксида, собирают в круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$, пропуская через воронку, содержащую безводный натрий серно-кислый. Растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Сухой остаток подвергают очистке на патроне по п. 9.5.

9.5. Очистка на аминофазном ионообменном патроне

Сухой остаток, полученный по пп. 9.2—9.4, растворяют в 1 $см^3$ смеси № 1, наносят на предварительно кондиционированный патрон (п. 7.2), колбу ополаскивают 1 $см^3$ смеси № 1 и также наносят на патрон. Патрон промывают 3 $см^3$ смеси № 1, элюат отбрасывают. Аметоктрадин элюируют 5 $см^3$ смеси № 2, элюат собирают, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе, остаток растворяют в подвижной фазе (0,5 $см^3$ – почва; 1 $см^3$ – огурцы, салат, лук-репка, морковь, томаты, клубни и зеленая масса картофеля, виноград и виноградный сок) и 10 $мм^3$ вводят в хроматограф.

9.6. Условия хроматографирования

Ультраэффективный жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором, снабженный дегазатором, автома-

тическим пробоотборником и термостатом колонки. Аналитическая колонка для неионогенных среднеполярных соединений (2,1 × 100) мм, 1,7 мкм. Температура колонки (30 ± 1) °С. Подвижная фаза: смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 35 : 65. Скорость потока элюента: 0,2 см^3/мин. Рабочая длина волны ультрафиолетового детектора 295 нм. Объем вводимой пробы 10 мм^3.

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Содержание аметоктрадина в пробе (X, мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{S_x \cdot K \cdot V}{P} \cdot \frac{100}{f}, \text{ где}$$

S_x – площадь пика аметоктрадина на хроматограмме испытуемого образца, мм^2 (AU);

K – градуировочный коэффициент, найденный на стадии построения соответствующей градуировочной зависимости;

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

P – навеска анализируемого образца, г;

f – полнота извлечения аметоктрадина, приведенная в табл. 2, %.

Содержание остаточных количеств аметоктрадина в образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор аметоктрадина с концентрацией 1,0 мкг/см^3, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

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

«*содержание вещества в пробе менее нижней границы определения*» (*например: менее 0,005 мг/кг*, где *– 0,005 мг/кг – предел обнаружения аметоктрадина в салате*).

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 с применением метода добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = X' - X - C_д, \text{ где}$$

X', 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:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{т,X'} + \Delta^2_{т,X}} \qquad (2)$$

Проводят сопоставление результата контроля 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 к 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):

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

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

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

gost.e-ecolog.ru