Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств метомила в капусте, луке, томатах и томатном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3097—13

Издание официальное

Москва • 2013

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 метомила в капусте, луке, томатах и томатном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3097—13

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств метомила в капусте, луке, томатах и томатном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—20 с.

ISBN 978—5—7508—1234—9

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научным консультационным центром «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России (В. А. Калинин, Т. С. Калинина).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 30 мая 2013 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 31 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Редактор Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 18.10.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25

Тираж 200 экз. Заказ 66

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, 2013
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
31 июля 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств метомила в капусте, луке, томатах и томатном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3097—13

Свидетельство о метрологической аттестации от 24.04.2012 № 0116.24.04.12.

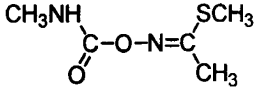
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств метомила в капусте, луке, томатах и томатном соке в диапазоне 0,025—0,25 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: метомил.

Название действующего вещества по ИЮПАК: S-метил N-[[(метиламино)карбонил]окси]этанимидотиоат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_5H_{10}N_2O_2S$.

Молекулярная масса: 162,2.

Агрегатное состояние: кристаллическое вещество.

Цвет, запах: белое вещество со слабым запахом серы.

Давление паров (при 25 °С): 0,72 мПа.

Температура плавления: 78—79 °С.

Коэффициент распределения октанол–вода: K_{ow} log P_{ow} = 0,093.

Растворимость в воде (г/дм^3, при 25 °С): 57,9.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 25 °С): метанол – 1 000; ацетон – 730; этанол – 420; изопропанол – 220; толуол – 30.

Метомил стабилен в воде в течение 30 дней (при pH 5 и 7 и 25 °С); $ДТ_{50}$ около 30 дней (при pH 9 и 25 °С). Термо- и фотостабилен.

Краткая токсикологическая характеристика

Метомил относится к веществам чрезвычайно опасным по острой оральной ($ЛД_{50}$ для крыс – 34 мг/кг), умеренно опасным по дермальной ($ЛД_{50}$ для кроликов более 2 000 мг/кг) токсичностям и чрезвычайно опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ /4 ч/ для крыс 300 мг/м^3 воздуха).

Область применения

Метомил – инсектицид и акарицид из группы карбаматов, ингибитор холинэстеразы желудочно-кишечного действия.

Применяется в России в качестве инсектицида широкого спектра действия для борьбы с вредителями плодовых и цитрусовых культур, винограда, хлопчатника, кукурузы, риса, табака, овощных культур при норме расхода 1—2 л/га по препарату.

В России 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.

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

Таблица 1

Метрологические параметры для метомила

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, %	Норматив оперативного контроля точности, K, мг/кг ($P = 0,95$, $m = 2$)
Капуста	0,025—0,05 вкл.	50	5,67	15,75	22,06	$0,59 \cdot X^*$
	0,1—0,25 вкл.	25	4,06	11,29	15,80	$0,30 \cdot X^*$
Лук	0,025—0,05 вкл.	50	4,57	12,70	17,79	$0,59 \cdot X^*$
	0,1—0,25 вкл.	25	5,19	14,43	20,21	$0,30 \cdot X^*$
Томаты	0,025—0,05 вкл.	50	4,95	13,76	19,27	$0,59 \cdot X^*$
	0,1—0,25 вкл.	25	5,00	13,90	19,46	$0,30 \cdot X^*$
Томатный сок	0,025—0,05 вкл.	50	5,15	14,32	20,04	$0,59 \cdot X^*$
	0,1—0,25 вкл.	25	5,28	14,66	20,53	$0,30 \cdot X^*$

* X – среднее значение массовой концентрации метомила в пробе, мг/кг.

Таблица 2

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

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, ±, %
Капуста	0,025	0,025—0,25	83,42	4,28	1,60
Лук	0,025	0,025—0,25	83,54	3,91	1,46
Томаты	0,025	0,025—0,25	83,27	4,42	1,79
Томатный сок	0,025	0,025—0,25	83,82	4,86	1,80

2. Метод измерений

Метод основан на определении метомила с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием капиллярной колонки и

термоионного детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами и на колонках с флоризилом.

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

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

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические, класс точности – специальный (I), с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные общего назначения, класс точности – средний (III), с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микрошприц объемом 10 $мм^3$ со шкалой деления 0,1 $мм^3$ и погрешностью измерения вытесняемого объема ± 1 %	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Хроматографическая система, включающая: – хроматограф газовый с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в Паратион-метиле 3×10^{-14} $г/см^3$ и снабженный приспособлениями для капиллярной колонки; – компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хроматограмм в процессе проведения хроматографического анализа, обеспечивающее обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ	
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Метомил, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,6 %	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная	ГОСТ 6709—72
Гелий, очищенный	ТУ-51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцово-кислый, чда	ГОСТ 20490—75
Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Флоризил (магния силикат, 99 %) для колоночной хроматографии, зернение 60/100 меш.	

Примечание. Допускается использование реактивов с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аппарат для встряхивания проб с возвратно-поступательным направлением колебаний, максимальной загрузкой 10 кг, амплитудой колебаний 30 мм и скоростью от 10 до 300 колебаний в минуту	
Банки полипропиленовые с крышками для экстракции вместимостью 250 $см^3$	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Воронки делительные на 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный вакуумный с ручным подъемником, диагональным конденсором и объемом испарительной колбы от 50 до 3 000 $см^3$, изменяемой скоростью вращения штока испарителя от 5 до 240 об./мин, водяной баней с антикоррозионным покрытием объемом 5 $дм^3$ и диапазоном температур от 20 до 100 °С	

Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 $см^3$, и 4 000 $см^3$ ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла, с внутренний диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, неподвижной фазой, содержащей 5 % дифенила и 95 % диметилполисилоксана и толщиной пленки 0,25 мкм	
Насос диафрагменный, химически стойкий на 100 %, с мощностью электропривода 245 Вт, предельным вакуумом 100 мбар/абс., избыточным давлением 1 бар и скоростью откачки 34 $дм^3$/мин	
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 обеззоленные нейтральные, быстро фильтрующие, диаметром 11 см, зольность одного фильтра 0,00072 г	ТУ-6-09-1678—86

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 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—90 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать нормы, установленные 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—90.

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 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, подготовка колонок с флоризилом для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках с флоризилом, установление градуировочной характеристики.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 ч. Затем ацетонитрил сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей.

Ацетонитрил перегоняют при температуре 81,5 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 81,5 °С, отбрасывают.

7.1.2. Очистка ацетона

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

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

7.1.3. Приготовление бидистиллированной воды

Дистиллят помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 $см^3$ от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему 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.

7.1.4. Очистка хлористого метилена

Хлористый метилен промывают равным объемом 5 %-го раствора натрия углекислого (безводного), осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 $г/дм^3$. Выдерживают его над осушителем в течение 12—24 ч. Затем хлористый метилен сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 $см^3$ аппарата для перегонки растворителей. Хлористый метилен перегоняют при температуре 40,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 40,0 °С, отбрасывают.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление рабочих растворов

7.2.1.1. Приготовление 2 %-го раствора сульфата натрия.

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

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

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

Взвешивают 50 мг метомила в мерной колбе объемом 50 $см^3$. Навеску растворяют в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов, хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Раствор хранится в холодильнике около 120 суток.

7.2.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией метомила 10,0 $мкг/см^3$.

Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 100 $см^3$ и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов, установления градуировочной характеристики и внесения в

контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

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

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления стандартных растворов, установления градуировочной характеристики и внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 7 суток.

7.2.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией метомила 2,5 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 4 используется для установления градуировочной характеристики и внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 7 суток.

7.2.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией метомила 1,0 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики и внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 7 суток.

7.2.2.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией метомила 0,5 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 6 используется для установления градуировочной характеристики и внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 7 суток.

7.3. Установление градуировочной характеристики

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

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

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

7.4. Подготовка колонки с флоризилом для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения метомила на ней

7.4.1. Подготовка колонки с флоризилом для очистки экстракта

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 4 г флоризила с зернением 60/100 меш. и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. На слой флоризила наносят слой безводного серно-кислого натрия толщиной 1 см.

Непосредственно перед использованием колонку промывают 15 см^3 ацетона, тщательно отжимают, затем вновь промывают 15 см^3 гексана.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения метомила на колонке с флоризилом

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора метомила в ацетоне с концентрацией 10 мкг/см^3 и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, добавляют 4 см^3 гексана, перемешивают и наносят на подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С. Исходную колбу обмывают 10 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1, вносят на колонку. Затем колонку последовательно промывают пятью порциями смеси гексана с ацетоном в соотношении 1 : 2 объемом 5 см^3 каждая. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

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

Определяют фракции, содержащие метомил, полноту смывания с колонки и необходимый объём элюата.

Изучение поведения метомила на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии флоризила.

8. Отбор и хранение проб

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

честв пестицидов», от 21.08.79 № 2051—79, а также в соответствии с ГОСТ Р 51810—01 «Томаты свежие, реализуемые в розничной торговой сети», ГОСТ Р 52183—03 «Консервы. Соки овощные, Сок томатный, ТУ», ГОСТ Р 51783—01 «Лук репчатый свежий, реализуемый в розничной торговой сети. ТУ», ГОСТ Р 51809—01 «Капуста белокочанная свежая, реализуемая в розничной торговой сети», ГОСТ 1724—85 «Капуста белокочанная свежая, заготовляемая и поставляемая. ТУ».

Пробы томатов, лука и капусты 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. Выполнение определения

9.1. Капуста, лук и томаты

9.1.1. Экстракция и очистка полученного экстракта

Образец измельченного растительного материала массой 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, прибавляют туда 50 см^3 ацетонитрила и помещают на аппарат для встряхивания проб на 30 мин. Экстракт фильтруют в делительную воронку объемом 250 см^3 через фильтр средней плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 50 см^3 ацетонитрила и помещая на 15 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракты фильтруют и объединяют в делительной воронке объемом 250 см^3.

К ацетонитрильному экстракту прибавляют 30 см^3 гексана и встряхивают делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) отбрасывают, а нижний слой (ацетонитрил) возвращают в делительную воронку и повторяют процедуру еще раз, используя 30 см^3 гексана. Нижний ацетонитрильный слой собирают в концентратор объемом 250 см^3, пропуская его через слой безводного сульфата натрия, и выпаривают до водного остатка при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К водному остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1, прибавляют 50 см^3 2 %-го раствора сульфата натрия, тщательно обмывая стенки концентратора, и переносят смыв в делительную воронку объе-

мом 250 см^3. Затем концентратор обмывают еще 50 см^3 2 %-го раствора сульфата натрия, и все смывы объединяют в делительной воронке.

Метомил экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 50 см^3, каждый раз встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлористый метилен) собирают в концентратор объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия. Осушитель обмывают 10 см^3 хлористого метилена, объединяют смыв с основным экстрактом и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку пробы на колонках с флоризилом.

9.1.3. Очистка экстракта на колонке с флоризилом

Сухой остаток, полученный по п. 9.1.2, растворяют в 1 см^3 ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, добавляют 4 см^3 гексана, перемешивают и вносят на подготовленную колонку. Колонку промывают сначала 10 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1, а затем 5 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 1 : 2, элюаты отбрасывают. Метомил элюируют с колонки 20 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 1 : 2, элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3 и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

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

9.2. Томатный сок

9.2.1. Экстракция

Навеску томатного сока массой 20 г помещают в делительную воронку объемом 250 см^3, добавляют 20 см^3 насыщенного раствора хлорида натрия, перемешивают содержимое воронки, приливают 50 см^3 ацетонитрила и встряхивают содержимое воронки в течение двух минут. После разделения фаз нижний слой сливают в стакан объемом 100 см^3, а ацетонитрил пропускают через безводный сульфат натрия и собирают в концентратор объемом 250 см^3. Водно-солевую фазу из стакана возвращают в делительную воронку и повторяют экстракцию метомила в ацетонитрил еще 2 раза, используя каждый раз по 50 см^3 ацетонитрила и встряхивая смесь в течение двух минут. Объединенный ацетонитрильный экстракт выпаривают до водного остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по схеме, указанной в пп. 9.1.2 и 9.1.3.

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

9.3. Условия хроматографирования

Хроматографическая система, включающая:

– хроматограф газовый с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в паратион-метиле 3×10^{-14} г/$см^3$ и снабженный приспособлениями для капиллярной колонки;

– компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хроматограмм в процессе проведения хроматографического анализа, обеспечивающее обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ.

Колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла, с внутренний диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, неподвижной фазой, содержащей 5 % дифенила и 95 % диметилполисилоксана и толщиной пленки 0,25 мкм.

Температура термостата колонки программированная: начальная температура – 80 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки по 20 °С в минуту до 150 °С, выдержка 5 мин.

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

Регулятор расхода гелия – РРГ-11.

Газ 1 – гелий (газ-носитель), давление на входе – 110 кПа, линейная скорость – 31,188 см/с, давление на выходе – 101,3 кПа, поток через колонку – 1,246 $см^3$/мин, мертвое время – 1,60 мин.

Газ 2 – гелий (сброс пробы), режим – сплитлесс, расход во время анализа – 20 $см^3$/мин, деление потока – 1 : 30, начало сброса – 30 с, длительность сброса – 2 мин.

Газ 4 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 35 $см^3$/мин.

Газ 5 – водород, расход во время анализа – 11,0 $см^3$/мин.

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

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

Объем вводимой пробы: 1 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 0,5—5,0 нг.

10. Обработка результатов

Содержание метомила в пробах капусты, лука, томатов и томатного сока рассчитывают по формуле:

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

X – содержание метомила в пробе, мг/кг;
$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мВ;
$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мВ;
A – концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;
V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;
m – масса анализируемого образца, г (см^3);
P – содержание метомила в аналитическом стандарте, %.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предел 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 $r = 2{,}8 \times \sigma_r$.

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 0,025 мг/кг*».*

* – 0,025 мг/кг – предел обнаружения.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений, а также контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

Контроль стабильности градуировочной характеристики для метомила проводят в начале и по окончании каждой серии анализов, а также при смене основных градуировочных растворов:

– № 1 – каждые 4 месяца;

– № 2 – каждый месяц;

– № 3, 4, 5 и 6 – каждые 7 дней.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание метомила в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,5 до 5 мкг/см^3.

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

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \leq 6{,}62, \text{ где}$$

X – концентрация метомила контрольного измерения, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора метомила в ацетоне, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

6,62 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 6,62 %, 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 ме-

томила, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 7.3.

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 результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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 условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предел воспроизводимости (*R*):

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

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

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

Приложение 1

Полнота извлечения метомила из капусты, лука, томатов и томатного сока (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено метомила, мг/кг	Обнаружено метомила, мг/кг	Полнота определения, %
Капуста	0,25	0,2065 ± 0,010	82,6
	0,125	0,1038 ± 0,005	83,0
	0,05	0,0424 ± 0,002	84,8
	0,025	0,0208 ± 0,001	83,2
Лук	0,25	0,2072 ± 0,013	82,9
	0,125	0,1056 ± 0,005	84,5
	0,05	0,0417 ± 0,001	83,4
	0,025	0,0209 ± 0,001	83,6
Томаты	0,25	0,2154 ± 0,013	86,1
	0,125	0,1020 ± 0,003	81,6
	0,05	0,0421 ± 0,003	84,1
	0,025	0,0203 ± 0,001	81,2
Томатный сок	0,25	0,2101 ± 0,0014	84,0
	0,125	0,1057 ± 0,006	84,6
	0,05	0,0421 ± 0,003	84,2
	0,025	0,0206 ± 0,001	82,4

gost.e-ecolog.ru