Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств флуопиколида в винограде и виноградном соке, плодах томатов и томатном соке, перце, баклажанах, кабачках, огурцах, салате, бахчевых культурах (дыня, арбуз, тыква), шпинате, капусте (брокколи, брюссельская, белокочанная, цветная), луке-порее методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3083—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 флуопиколида в винограде и виноградном соке, плодах томатов и томатном соке, перце, баклажанах, кабачках, огурцах, салате, бахчевых культурах (дыня, арбуз, тыква), шпинате, капусте (брокколи, брюссельская, белокочанная, цветная), луке-порее методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3083—13

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств флуопиколида в винограде и виноградном соке, плодах томатов и томатном соке, перце, баклажанах, кабачках, огурцах, салате, бахчевых культурах (дыня, арбуз, тыква), шпинате, капусте (брокколи, брюссельская, белокочанная, цветная), луке-порее методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—19 с.

ISBN 978—5—7508—1214—1

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, Л. В. Горячева, О. Е. Егорченкова, В. М. Волков).

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 29 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 978—5—7508—1214—1

© 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
29 июля 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств флуопиколида в винограде и виноградном соке, плодах томатов и томатном соке, перце, баклажанах, кабачках, огурцах, салате, бахчевых культурах (дыня, арбуз, тыква), шпинате, капусте (брокколи, брюссельская, белокочанная, цветная), луке-порее методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3083—13

Свидетельство об аттестации от 9.10.2012 № 01.00282—2008/0139.09.10.12.

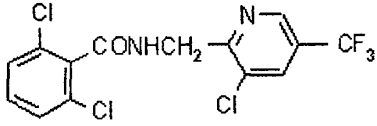
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения остаточных количеств флуопиколида в винограде и виноградном соке, плодах томатов и томатном соке, перце, баклажанах, кабачках, огурцах, салате, бахчевых культурах (дыня, арбуз, тыква), шпинате, капусте (брокколи, брюссельская, белокочанная, цветная), луке-порее в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: флуопиколид.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 2,6-Дихлор-N-[3-хлор-5-(трифторметил)-2-пиридилметил]бензамид.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{14}H_8Cl_3F_3N_2O$.

Молекулярная масса: 383,59.

Кристаллическое вещество бежевого цвета с фенольным запахом. Плотность 1,65 (при 4 °С). Температура кипения > 320 °С. Давление паров $3,03 \cdot 10^{-7}$ мПа (при 20 °С) и $8,03 \cdot 10^{-7}$ мПа (при 25 °С). Растворимость в воде 2,8 г/дм^3 (при 20 °С). Растворимость в органических растворителях: этилацетат – 37,7, гексан – 0,2, этанол – 19,2, толуол – 20,5, ацетон – 74,7, дихлорметан – 126,0 диметилсульфоксид – 183,0 (г/дм^3, при 24 °С). Стабилен к гидролизу и фотолизу.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс (самки), мышей (самки) > 10 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 2 000 мг/кг.

Область применения

Флуопиколид – системный фунгицид, проявляющий активность против фитофтороза.

1. Погрешность измерений

При соблюдении всех регламентируемых условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерения при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

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, %
1	2	3	4	5	6
Виноград	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	1,3	4	5
Виноградный сок	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	1,9	5	7
Томаты	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	2,4	7	9
Томатный сок	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	2,0	6	8
Перец	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	2,7	8	11

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6
Баклажаны	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	1,8	5	7
Огурцы	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,7	10	15
Салат	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	2,2	6	9
Бахчевые культуры (тыква)	от 0,01 до 0,1 вкл	50	1,9	5	8
Шпинат	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	2,4	7	9
Брокколи капуста	от 0,01 до 0,1 вкл	50	2,0	6	8
Брюссельская капуста	от 0,01 до 0,1 вкл	50	2,3	7	9
Белокочанная капуста	от 0,01 до 0,1 вкл	50	1,6	4	6
Цветная капуста	от 0,01 до 0,1 вкл	50	1,9	5	7
Лук-порей	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,0	8	12

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

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, ±, %
1	2	3	4	5	6
Ягоды винограда	0,01	0,01—0,1	85,06	3,52	1,87
Виноградный сок	0,01	0,01—0,1	83,20	2,10	1,12
Плоды томатов	0,01	0,01—0,1	90,97	4,37	2,33
Томатный сок	0,01	0,01—0,1	89,42	2,23	1,19
Перец	0,01	0,01—0,1	82,20	4,75	2,53
Огурцы	0,01	0,01—0,1	88,46	4,45	2,03
Салат	0,01	0,01—0,1	86,30	3,34	1,78

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6
Шпинат	0,01	0,01—0,1	87,47	8,53	4,54
Лук-порей	0,01	0,01—0,1	92,21	3,42	1,66
Баклажаны	0,01	0,01—0,1	90,49	2,64	1,40
Брокколи капуста	0,01	0,01—0,1	89,19	2,84	1,51
Брюссельская капуста	0,01	0,01—0,1	83,37	6,80	3,62
Белокочанная капуста	0,01	0,01—0,1	89,26	5,11	2,72
Цветная капуста	0,01	0,01—0,1	91,32	1,74	0,93
Бахчевые культуры (тыква)	0,01	0,01—0,1	87,75	3,67	1,95

2. Метод измерений

Методика основана на определении флуопиколида с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД) после экстракции из анализируемых проб смесью ацетон–вода, очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с силикагелем.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный электоронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану 5×10^{-14} г/с и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст.	ТУ 2504-1799—75
Весы аналитические, с пределом взвешивания 110 г и пределом допустимой погрешности 0,001 г	ГОСТ Р 53228—08

Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,01 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 100, 200, 250, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Меры массы	
Микрошприц вместимостью 10 $мм^3$	
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25; 50; 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Флуопиколид, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,2 %	
Азот газообразный (чистота 99,999 %) в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Калий марганцово-кислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кальций хлористый (хлорид), хч, насыщенный водный раствор	ГОСТ 450—77
Кислота серная (концентрированная), хч	ГОСТ 4204—77
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794—84
Натрий серно-кислый (сульфат) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый (карбонат), хч	ГОСТ 83—79
Натрий хлористый (хлорид натрия), хч	ГОСТ 4233—77
н-Гексан (гексан), для хроматографии	ТУ 6-09-06-657—84
Силикагель, для колоночной хроматографии (размер частиц 0,200—0,500 мм)	
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), хч	ГОСТ 22300—76

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

3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства, материалы

Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	
Баня ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
Бумажные фильтры средней и высокой плотности	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки делительные вместимостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—03
Гомогенизатор бытовой	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные вместимостью 100, 250, 400—500, 1 000 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колбы круглодонные на шлифе (для упаривания) вместимостью 10, 50, 150, 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колонка стеклянная для препаративной хроматографии длиной 25 см, внутренним диаметром 10—12 мм	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающий вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические с носиком вместимостью 100, 150 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Термометр с диапазоном измерений от 0 до 55 °С и ценой деления 0,1 °С	ГОСТ 28498—90
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 35 % фенилполисилоксана и 65 % диметилполисилоксана (толщина пленки сорбента 0,5 мкм)	

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 Р 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 на 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.

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 оператора

К выполнению измерений допускают специалиста, прошедшего обучение, освоившего методику, владеющего техникой, имеющего опыт работы на газовом хроматографе, и подтвердившего соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

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

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов и раствора внесения, установление градуировочной характеристики, приготовление смесей растворителей для экстракции и очистки экстрактов на колонке, подготовка колонки с силикагелем, проверка хроматографического поведения флуопиколида на ней.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. н-Гексан

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.1.2. Этилацетат

7.1.2.1. Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %. Навеску (25 ± 0,1) г натрия углекислого помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в бидистиллированной воде, доводят водой до метки, перемешивают.

7.1.2.2. Очистка растворителя. Этилацетат промывают последовательно 5 %-м водным раствором натрия углекислого, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над прокаленным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.1.3. Ацетон

Ацетон перегоняют над небольшим количеством перманганата калия и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.2.1. Исходный раствор флуопиколида для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г флуопиколида, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.2.2. Раствор № 1 флуопиколида для градуировки (концентрация 1,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0 см^3 исходного раствора флуопиколида с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1), разбавляют ацетоном до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 флуопиколида для градуировки (концентрация 0,01—0,1 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 1,0 мкг/см^3 (пп. 7.2.2), доводят до метки ацетоном,

тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрациями флуопиколида 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 мкг/см^3.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.2.4. Рабочий раствор № 6 флуопиколида для внесения (концентрация 10,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10,0 см^3 исходного градуировочного раствора с концентрацией 100,0 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочий раствор № 6 с концентрацией флуопиколида 10,0 мкг/см^3.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено–найдено» и контроля качества результатов измерений методом «добавок».

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации флуопиколида в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков (мВ · с) флуопиколида.

7.4. Приготовление смеси ацетон–вода для экстракции (объемное соотношение 9 : 1)

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 100 см^3 дистиллированной воды, доводят до метки ацетоном, перемешивают.

7.5. Приготовление смеси гексан–хлористый метилен для очистки экстракта

Смесь гексан–хлористый метилен (объемное соотношение 65 : 35). В мерную колбу вместимостью 200 см^3 помещают 70 см^3 хлористого метилена, доводят до метки гексаном, перемешивают.

7.6. Приготовление смесей гексан–этилацетат для очистки экстрактов на колонке с силикагелем

7.6.1. Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 9 : 1). В мерную колбу вместимостью 200 см^3 помещают 20 см^3 этилацетата, доводят до метки гексаном, перемешивают.

7.6.2. Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 7 : 3). В мерную колбу вместимостью 200 см^3 помещают 60 см^3 этилацетата, доводят до метки гексаном, перемешивают.

7.6.3. Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 1 : 1). В мерную колбу вместимостью 200 см^3 помещают 100 см^3 этилацетата, доводят до метки гексаном, перемешивают.

7.7. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстрактов

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 10—12 мм уплотняют тампоном из стекловаты, выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 5 г силикагеля в 20 см^3 гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия массой 1 г. Колонка готова к работе.

7.8. Проверка хроматографического поведения флуопиколида на колонке с силикагелем

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 раствора № 1 для градуировки с концентрацией флуопиколида 1,0 мкг/см^3 (п. 7.2.2) и отдувают растворитель потоком теплого воздуха. К сухому остатку добавляют 0,5 см^3 этилацетата (помещают на ультрозвуковую баню), затем 4,5 см^3 гексана (помещают на ультрозвуковую баню), перемешивают и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.7. Колбу обмывают дважды смесью гексан–этилацетат (9 : 1, по объему) порциями по 2,5 см^3, которые также наносят на колонку. Промывают колонку последовательно 20 см^3 смеси гексан–этилацетат (9 : 1, по объему), элюаты отбрасывают.

Затем колонку промывают 40 см^3 смеси гексан–этилацетат (7 : 3, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду. Фракционно (по 20 см^3) отбирают элюаты в круглодонные колбы вместимостью 100 см^3, растворы упаривают досуха при температуре не выше 35 °С, остатки растворяют в 2 см^3 ацетона, анализируют по п. 9.4.

Дополнительно промывают колонку 20 см^3 смеси гексан–этилацетат (1 : 1, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3, раствор упаривают досуха

при температуре не выше 35 °С, сухой остаток растворяют в 2 см^3 ацетона и анализируют по п. 9.4.

Фракции, содержащие флуопиколид, объединяют и вновь анализируют.

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

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

7.9. Приготовление раствора марганцово-кислого калия с массовой долей 0,1 % (0,1 %-й раствор)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,1 г марганцово-кислого калия, растворяют в 50—70 см^3 деионизованной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными: ГОСТ 1725—85 «Томаты свежие. Технические условия»; ГОСТ Р 51810—01 «Томаты свежие, реализуемые в розничной торговой сети. Технические условия»; ГОСТ 1726—85 «Огурцы свежие. Технические условия»; ГОСТ 13908—68 «Перец сладкий свежий. Технические условия»; ГОСТ 28472—90 «Виноград свежий ручной уборки для консервирования. Требования при заготовках и поставках»; ГОСТ 25896—83 «Виноград свежий столовый. Технические условия»; ГОСТ 1724—85 «Капуста белокочанная свежая, заготовляемая и поставляемая. Технические условия»; ГОСТ Р 51809—01 «Капуста белокочанная свежая, реализуемая в розничной торговой сети. Технические условия»; ГОСТ 7968—89 «Капуста цветная свежая. Требования при заготовках, поставках и реализации»; ГОСТ 13907—86 «Баклажаны свежие. Технические условия»; ГОСТ Р 53071—08 «Баклажаны свежие, реализуемые в розничной торговле. Технические условия»; ГОСТ 7975—68 «Тыква продовольственная свежая. Технические условия»; ГОСТ Р 53088—08 «Лук-порей свежий, реализуемый в розничной торговле. Технические условия»; ГОСТ 26313—84 «Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб»; «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.79 № 2051—79).

Отобранные пробы шпината, салата, баклажанов, огурцов, томатов, перца, капусты (брокколи, брюссельской, белокочанной, цветной), лука-порея, ягод винограда, бахчевых культур хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике в темноте не более 5 дней. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С.

Пробы виноградного и томатного сока анализируют в день изготовления.

Перед анализом образцы измельчают.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

9.1.1. Ягоды винограда, плоды томатов, кабачков, огурцов, перца, баклажанов, бахчевых культур (дыня, арбуз, тыква), шпинат, капуста (брокколи, брюссельская, белокочанная, цветная), лук-порей

Измельченный образец массой 20 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 см^3, вносят 70 см^3 смеси ацетон–вода (9 : 1, по объему), помещают на встряхиватель на 40 мин. Полученный экстракт (надосадочная жидкость) осторожно декантируют, фильтруют на воронке Бюхнера через двойной бумажный фильтр средней плотности под вакуумом. Осадок на фильтре возвращают в колбу и повторяют экстракцию дополнительной порцией смеси ацетон–вода (9 : 1, по объему) объемом 50 см^3, выдерживая на встряхивателе 10 мин. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, осадок на фильтре промывают 20 см^3 этой же смеси, объединенный экстракт переносят в мерный цилиндр с пришлифованной пробкой на 250 см^3.

Доводят общий объем раствора в цилиндре до 200 см^3 смесью ацетон–вода (9 : 1, по объему), перемешивают. Аликвоту раствора объемом 50 см^3 (соответствующую 5 г анализируемого образца), переносят в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 250 см^3, добавляют 15 см^3 бидистиллированной воды, концентрируют на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С до водного остатка (около 20 см^3) и подвергают очистке по п. 9.2.

9.1.2. Виноградный и томатный соки

К образцу сока массой 20 г, находящемуся в конической колбе (с пришлифованной пробкой) вместимостью 250 см^3, добавляют 100 см^3 ацетона, интенсивно встряхивают в течение 5 мин, помещают в холодильник (4 °С) на 1 ч. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера через

двойной бумажный фильтр средней плотности под вакуумом, дважды промывая остаток на фильтре 20 см^3 ацетоном. Полученный экстракт переносят в мерный цилиндр на 250 см^3.

Доводят общий объем раствора в цилиндре до 200 см^3 ацетоном, перемешивают. Аликвоту раствора объемом 50 см^3 (соответствующую 5 г анализируемого образца) переносят в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 250 см^3, добавляют 20 см^3 бидистиллированной воды, концентрируют на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С до водного остатка (около 20 см^3) и подвергают очистке по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Водный остаток, полученный по пп. 9.1.1 или 9.1.2, переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3. Колбу ополаскивают 80 см^3 бидистиллированной воды, которую также переносят в делительную воронку. Вносят в воронку 20 см^3 насыщенного водного раствора хлористого натрия, 50 см^3 смеси гексан–хлористый метилен (65 : 35, по объему), интенсивно встряхивают в течение 5 мин. После полного разделения фаз верхний органический слой отделяют, фильтруя через слой безводного сульфата натрия (5 г), помещенного на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 150 см^3. Водную фракцию возвращают в делительную воронку и операцию экстракции повторяют дважды новыми порциями смеси гексан–хлористый метилен (65 : 35, по объему) объемом 30 см^3, встряхивая в течение 5 мин. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С досуха и подвергают дополнительной очистке на колонке по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

К остатку в круглодонной колбе, полученному по п. 9.2, добавляют 0,5 см^3 этилацетата, выдерживают 30 с на ультразвуковой бане и 4,5 см^3 гексана, выдерживают 30 с на ультразвуковой бане. Раствор наносят на подготовленную колонку. Колбу обмывают дважды смесью гексан–этилацетат (9 : 1, по объему) порциями по 2,5 см^3, которые также наносят на колонку, скорость прохождения растворителя через колонку 1—2 капли в секунду. Промывают колонку последовательно 20 см^3 смеси гексан–этилацетат (9 : 1, по объему), элюаты отбрасывают.

Флуопиколид элюируют с колонки 40 см^3 смеси гексан–этилацетат (7 : 3, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3, раствор упаривают досуха при температуре не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 5 см^3 ацетона и анализируют по п. 9.4.

9.4. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с.

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 35 % фенилполисилоксана и 86 % диметилполисилоксана (толщина пленки сорбента 0,5 мкм).

Температура: детектора 310 °С;
испарителя 240 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 170 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 2 мин 30 с, затем нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 290 °С.

Газ 1 (азот): давление 131,5 кПа, 32,5 см/с, поток 3,201 см^3/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 1,9 ; сброс 6,0 см^3/мин, с 1-й мин. 20,0 см^3/мин.

Хроматографируемый объем: 1 мм^3.

Линейный диапазон детектирования: 0,01—0,1 нг.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор флуопиколида с концентрацией 0,1 мкг/см^3, разбавляют ацетоном (не более чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

Содержание флуопиколида в пробе (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

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

X – содержание флуопиколида в пробе, мг/кг;

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

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

m – масса анализируемого образца, г;

K – коэффициент, учитывающий объем аликвоты экстракта, взятый для анализа (равен 4).

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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 выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

($\bar{X} \pm \Delta$) или 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, табл. 1), %.

Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание флуопиколида в пробе менее 0,01 мг/кг*»*.

* *0,01 мг/кг – предел обнаружения флуопиколида в винограде и виноградном соке, плодах томатов и томатном соке, перце, баклажанах, кабачках, огурцах, салате, бахчевых культурах (дыня, арбуз, тыква), шпинате, капусте (брокколи, брюссельская, белокочанная, цветная), луке-порее.*

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. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание флуопиколида в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,01 до 0,1 мкг/см^3.

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

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

X – концентрация флуопирама в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

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

B – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % (B = 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 флуопиколида, 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 методом «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 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, 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, 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

$$|K_к| \le K, \qquad (1)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (1) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (1) 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):

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

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 флуопиколида в винограде и виноградном соке, плодах томатов и томатном соке, перце, баклажанах, кабачках, огурцах, салате, бахчевых культурах (дыня, арбуз, тыква), шпинате, капусте (брокколи, брюссельская, белокочанная, цветная), луке-порее методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3083—13

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

Подписано в печать 02.10.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25

Тираж 200 экз. Заказ 53

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 (495)952-50-89

gost.e-ecolog.ru