Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств трифлоксистробина в цитрусовых (мякоть, сок), плодовых косточковых, ягодах (клубника), оливках, бананах, плодах томатов и томатном соке, моркови, перце, баклажанах, кабачках, огурцах, салате, бахчевых культурах (дыня, арбуз, тыква), капусте (брокколи, брюссельская, белокочанная), луке-порее методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3084—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 трифлоксистробина в цитрусовых (мякоть, сок), плодовых косточковых, ягодах (клубника), оливках, бананах, плодах томатов и томатном соке, моркови, перце, баклажанах, кабачках, огурцах, салате, бахчевых культурах (дыня, арбуз, тыква), капусте (брокколи, брюссельская, белокочанная), луке-порее методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3084—13

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств трифлоксистробина в цитрусовых (мякоть, сок), плодовых косточковых, ягодах (клубника), оливках, бананах, плодах томатов и томатном соке, моркови, перце, баклажанах, кабачках, огурцах, салате, бахчевых культурах (дыня, арбуз, тыква), капусте (брокколи, брюссельская, белокочанная), луке-порее методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—19 с.

ISBN 978—5—7508—1216—5

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Т. В. Юдина, М. В. Ларькина, С. К. Рогачева).

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—1216—5

© 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 трифлоксистробина в цитрусовых (мякоть, сок), плодовых косточковых, ягодах (клубника), оливках, бананах, плодах томатов и томатном соке, моркови, перце, баклажанах, кабачках, огурцах, салате, бахчевых культурах (дыня, арбуз, тыква), капусте (брокколи, брюссельская, белокочанная), луке-порее методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3084—13

Свидетельство об аттестации от 9 октября 2012 г. № 01.00282—2008/0143.09.10.12.

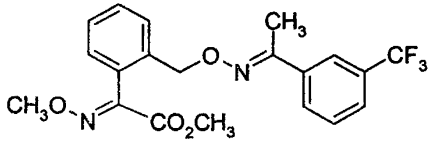
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения массовых концентраций трифлоксистробина в цитрусовых (мякоть, сок), плодовых косточковых, ягодах (клубника), оливках, бананах, плодах томатов и томатном соке, моркови, перце, баклажанах, кабачках, огурцах, салате, бахчевых культурах (дыня, арбуз, тыква), капусте (брокколи, брюссельская, белокочанная), луке-порее в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: трифлоксистробин.

Название действующего вещества по ИЮПАК: метил (Е)-метоксимино-{(Е)-α-[1-(α, α, α- трифтор-m-толил)этилидинаминооксиметил]-о-толил} ацетат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{20}H_{19}F_3N_2O_4$.

Молекулярная масса: 408,4.

Трифлоксистробин представляет собой кристаллическое вещество без запаха белого цвета. Температура плавления 72,9 °С. Давление паров при 25 °С: $3,4 \times 10^{-3}$ мПа (25 °С). Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 25 °С): метанол – 76; н-гексан – 11; толуол – 599; ацетон, этилацетат > 500. Растворимость в воде при 20 °С 610 мг/дм^3. Стабилен к гидролизу и фотолизу.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс > 4 646 мг/дм^3 (4 ч).

Область применения препарата

Трифлоксистробин – высокоэффективный фунгицид на основе стробилурина с мезосистемной активностью для борьбы с паршой и мучнистой росой.

1. Погрешность измерений

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и её составляющие) результатов измерений 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), %, $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
1	2	3	4	5	6
Мякоть цитрусовых	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	4,4	12	18

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6
Сок цитрусовых	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,1	9	13
Сливы	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,6	10	14
Клубника	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,1	9	13
Оливки	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	2,9	8	11
Бананы	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,6	10	14
Томаты	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	2,8	8	11
Томатный сок	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	2,2	6	9
Морковь	от 0,01 до 0,1 вкл	50	2,7	8	11
Перец	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	2,7	8	11
Баклажаны	от 0,01 до 0,1 вкл	50	5,7	16	22
Огурцы	от 0,01 до 0,1 вкл	50	3,0	9	12
Салат	от 0,01 до 0,1 вкл	50	3,2	9	12
Тыква	от 0,01 до 0,1 вкл	50	3,7	11	15
Капуста брокколи	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	4,1	12	17
Капуста брюссельская	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	4,2	12	17
Капуста белокочанная	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	4,3	12	17
Лук-порей	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,9	11	15

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, ±, %
Цитрусовые (мякоть)	0,01	0,01—0,1	87,77	5,0	2,7
Цитрусовые (сок)	0,01	0,01— 0,1	95,09	3,0	1,6
Плодовые косточковые	0,01	0,01—0,1	94,20	3,9	2,1
Ягоды (клубника)	0,01	0,01—0,1	93,21	3,8	2,0
Оливки	0,01	0,01—0,1	88,05	3,8	2,0
Бананы	0,01	0,01— 0,1	94,99	3,8	2,0
Томаты	0,01	0,01—0,1	92,66	4,0	2,1
Томатный сок	0,01	0,01—0,1	92,89	2,3	1,2
Морковь	0,01	0,01—0,1	91,68	4,1	2,2
Перец	0,01	0,01— 0,1	91,87	3,9	2,1
Баклажаны	0,01	0,01—0,1	93,45	7,1	3,8
Огурцы	0,01	0,01—0,1	92,09	5,5	2,9
Салат	0,01	0,01— 0,1	89,86	5,9	3,1
Бахчевые культуры (тыква)	0,01	0,01—0,1	83,87	3,4	1,8
Брокколи капуста	0,01	0,01—0,1	92,07	5,1	2,7
Брюссельская капуста	0,01	0,01—0,1	93,29	6,2	3,3
Белокочанная капуста	0,01	0,01—0,1	91,62	6,5	3,4
Лук-порей	0,01	0,01—0,1	89,20	4,7	2,5

2. Метод измерений

Метод основан на экстракции трифлоксистробина из исследуемой пробы растворителем, очистке экстрактов от коэкстрактивных компонентов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей, далее на колонке с силикагелем с последующим измерением содержания трифлоксистробина методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД) при про-

граммировании температуры и обработкой хроматограмм методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $5,0 \times 10^{-14}$ г/с, 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	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 200 г и пределом допустимой погрешности ± 0,01 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Микропипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,1 $см^3$	
Микрошприц вместимостью 10 $мм^3$	
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 $см^3$	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

Трифлоксистробин, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,6 %	
Азот газообразный (чистота 99,999 %) в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистилированная)	ГОСТ Р 52501—05

н-Гексан (гексан) для хроматографии	ТУ 6-09-06-657—84
Калий марганцово-кислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кальций хлористый (хлорид), насыщенный водный раствор	ГОСТ 450—77
Кислота серная концентрированная, хч	ГОСТ 4204—77
Кислота соляная (хлороводородная), хч	ГОСТ 3118—77
Натрий серно-кислый (сульфат натрия) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый (карбонат натрия), хч	ГОСТ 83—79
Натрий хлористый, хч, 5 %-й водный раствор	ГОСТ 4233—77
Силикагель, для колоночной хроматографии (0,200—0,500 мм, 40 А)	
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), хч	ГОСТ 22300—76

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

3.3. Вспомогательные 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
Воронка делительная вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Воронки стеклянные 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 9398-05-0576-9082—03
Гомогенизатор бытовой	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы конические (плоскодонные) вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10 и 100 $см^3$	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, 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 кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 14 % цианопропилфенилполисилоксана и 86 % 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, иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» и 2.2.5.2308—07 «Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». 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, раствора внесения, установление градуировочной характеристики, приготовление смесей растворителей для экстракции и очистки экстрактов на колонке, подготовка колонки с силикагелем, проверка хроматографического поведения трифлоксистробина на ней.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Ацетон

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

7.1.2. 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.

7.1.3. Этилацетат

7.1.3.1. 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.

7.1.3.2. 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.

7.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.1. Исходный раствор трифлоксистробина для градуировки (концентрация 200 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,02 г трифлоксистробина, растворяют в 50—70 см^3 этилацетата, доводят до метки этим же растворителем, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

7.2.2. Раствор № 1 трифлоксистробина для градуировки (концентрация 2,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0 см^3 исходного раствора трифлоксистробина для градуировки с концентрацией 200 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.2.3. *Рабочие растворы № 2—5 трифлоксистробина для градуировки (концентрация 0,02—0,2 мкг/см^3).*

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 раствора № 1 трифлоксистробина с концентрацией 2,0 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией трифлоксистробина 0,02; 0,04; 0,1 и 0,2 мкг/см^3 соответственно.

Растворы № 2—5 готовят непосредственно перед использованием.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (S, мВ · с) от концентрации трифлоксистробина в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки № 2—5.

В инжектор хроматографа вводят 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

Устанавливают площади пиков действующего вещества, на основании которых строят градуировочную зависимость.

7.4. Приготовление смесей и растворов для экстракции и очистки экстрактов на колонке

7.4.1. Смесь ацетон–вода (объемное соотношение 8 : 2). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 80 см^3 ацетона и 20 см^3 деионизованной воды, перемешивают.

7.4.2. Приготовление 0,002 М раствора соляной кислоты. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 72 мг концентрированной соляной кислоты, доводят деионизованной водой до метки, перемешивают.

7.4.3. Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 9 : 1). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 90 см^3 гексана и 10 см^3 этилацетата, перемешивают.

7.4.4. Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 95 : 5). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 95 см^3 гексана и 5 см^3 этилацетата, перемешивают.

7.4.5. Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 8 : 2). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 80 см^3 гексана и 20 см^3 этилацетата, перемешивают.

7.5. Приготовление растворов внесения

7.5.1. Исходный раствор трифлоксистробина для внесения (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г трифлоксистробина, растворяют в 50—70 см^3 этилацетата, доводят им до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

7.5.2. Раствор № 1 трифлоксистробина для внесения (концентрация 1 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0 см^3 исходного раствора трифлоксистробина для внесения с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.5.1), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.6. Подготовка колонки с силикагелем

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 10—12 мм уплотняют тампоном из стекловаты, медленно выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 5 г силикагеля в 20 см^3 гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента, на который помещают слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку последовательно промывают 50 см^3 смеси гексан–этилацетат в

объемном соотношении 9 : 1, затем 30 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 95 : 5, скорость прохождения растворителя 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

7.7. Проверка хроматографического поведения трифлоксистробина на колонке с силикагелем

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,4 см^3 раствора № 1 трифлоксистробина для внесения с концентрацией 1,0 мкг/см^3 (п. 7.5.2), упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 5 см^3 смеси гексан–этилацетат (в объемном соотношении 95 : 5), выдерживают на УЗ-бане в течение 60 с, далее наносят на колонку, подготовленную по п. 7.6. Колбу обмывают дважды этой же смесью растворителей порциями по 5 см^3, которые также наносят на колонку. Скорость прохождения растворителя через колонку – 1—2 капли в секунду.

Затем колонку промывают 50 см^3 смеси гексан–этилацетат (95 : 5, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, 30 см^3 смеси гексан–этилацетат (90 : 10, по объему), 40 см^3 смеси гексан–этилацетат (80 : 20, по объему). Фракционно (по 10 см^3) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 2 см^3 этилацетата, анализируют содержание трифлоксистробина по п. 9.4.

Фракции, содержащие трифлоксистробин, объединяют и вновь анализируют.

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

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

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными: ГОСТ 4427—82 «Апельсины. Технические условия»; ГОСТ 4428—82 «Мандарины. Технические условия»; ГОСТ 4492—82 «Лимоны. Технические условия»; 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» и «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.79 № 2051—79).

Отобранные пробы хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике в темноте не более 7 дней. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С.

Пробы сока анализируют в день изготовления.

Перед анализом образцы измельчают с помощью гомогенизатора.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

Измельченные образцы исследуемых продуктов массой 20 г вносят в коническую колбу на 250—300 см^3, добавляют 100 см^3 смеси ацетон–вода (объемное соотношение 8 : 2), интенсивно встряхивают вручную в течение 3 мин и помещают на аппарат для встряхивания на 30 мин, затем в течение 3 мин выдерживают на ультразвуковой бане.

Пробам дают отстояться, затем надосадочную жидкость фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через двойной фильтр средней плотности. В коническую колбу с пробой вносят новые порции экстрагента объемом 70 см^3 и повторно экстрагируют на аппарате для встряхивания в течение 20 мин, затем на ультразвуковой бане в течение 5 мин, после чего раствор фильтруют на воронке Бюхнера. Фильтр промывают смесью ацетон–вода (объемное соотношение 8 : 2) порцией 30 см^3.

Экстракт и промывную жидкость помещают в мерный цилиндр на 250 см^3, отбирают $^1/_5$ экстракта (эквивалентную 4 г образца), переносят в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 250 см^3. Раствор упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не

выше 40 °С до водного остатка (около 12—16 см^3). Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Водный остаток, полученный по п. 9.1, переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3. Вносят в воронку 10 см^3 насыщенного водного раствора хлористого натрия, 20 см^3 0,002 М раствора соляной кислоты и 30 см^3 трет-бутилметилового эфира. Содержимое воронки интенсивно встряхивают в течение 2—3 мин. После полного разделения слоев, верхний органический слой (ацетон-трет-бутилметиловый эфир) фильтруют через слой безводного сульфата натрия в колбу для упаривания вместимостью 100 см^3. Водную фракцию возвращают и дважды повторяют экстракцию новыми порциями по 20 см^3 трет-бутилового эфира.

Объединенный органический экстракт, пропущенный через безводный сульфат натрия, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С. Сухой остаток подвергают дополнительной очистке на колонке с силикагелем по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

Сухой остаток, полученный по п. 9.2, находящийся в колбе для упаривания, растворяют в 5 см^3 смеси гексан–этилацетат (в объемном соотношении 95 : 5), выдерживают на УЗ-бане 60 с и наносят на колонку с силикагелем, подготовленную по п. 7.6. Колбу ополаскивают дважды порциями смеси гексан–этиацетат в объемном соотношении 95 : 5 по 2,5 см^3, которую также наносят на колонку. Скорость прохождения растворителя через колонку – 1—2 капли в секунду. Промывают пробу 50 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 95 : 5 и 30 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 90 : 10, элюаты отбрасывают.

Трифлоксистробин элюируют с колонки 40 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 8 : 2 со скоростью 1—2 капли в секунду, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 150 см^3, раствор упаривают досуха при температуре не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 2 см^3 смеси этилацетата, помещают в ультразвуковую баню на 40—60 с и анализируют содержание трифлоксистробина методом ГЖХ по п. 9.4.

9.4. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором.

Хроматографическая кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 14 % цианопропилфенилполисилоксана и 86 % диметилполисилоксана (толщина пленки сорбента 0,5 мкм).

Температура: детектора 300 °С;
испарителя 260 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 150 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 250 °С, выдержка 4 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 270 °С.

Газ 1 (азот): давление 70 кПа, 30,10 см/с, поток 1,501 $см^3$/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 4; сброс 6,9 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 0,02—0,2 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,2 мкг/$см^3$, разбавляют этилацетатом (не более, чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

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

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

C – концентрация трифлоксистробина, 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.

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 $r = 2{,}8\sigma_r$.

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, табл. 1), %.

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

«*содержание трифлоксистробина в пробах цитрусовых (мякоть, сок), плодовых косточковых, ягод (клубника), оливок, бананов, плодов томатов и томатном соке, моркови, перца, баклажанов, кабачков, огурцов, салата, бахчевых культур (дыня, арбуз, тыква), капусты (брокколи, брюссельская, белокочанная), лука-порея менее – 0,01 мг/кг**.

* – 0,01 мг/кг – предел обнаружения трифлоксистробина в пробах цитрусовых (мякоть, сок), плодовых косточковых, ягод (клубника), оливок, бананов, плодов томатов и томатном соке, моркови, перца, баклажанов, кабачков, огурцов, салата, бахчевых культур (дыня, арбуз, тыква), капусты (брокколи, брюссельская, белокочанная), лука-порея соответственно.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений 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.

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 трифлоксистробина в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,02 до 0,2 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 трифлоксистробина в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

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

B – норматив контроля 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 трифлоксистробина, 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, табл. 1), %.

Контрольный параметр 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

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

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):

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

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 трифлоксистробина в цитрусовых (мякоть, сок), плодовых косточковых, ягодах (клубника), оливках, бананах, плодах томатов и томатном соке, моркови, перце, баклажанах, кабачках, огурцах, салате, бахчевых культурах (дыня, арбуз, тыква), капусте (брокколи, брюссельская, белокочанная), луке-порее методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3084—13

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

Подписано в печать 03.10.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25
Тираж 200 экз. Заказ 54

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