Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств действующих веществ пестицидов в зелёной массе, зерне, масле, семенах

**Сборник методических указаний
по методам контроля
МУК 4.1.2988—12; 4.1.2994—12; 4.1.3002—12**

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 действующих веществ пестицидов в зелёной массе, зерне, масле, семенах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2988; 4.1.2994—12; 4.1.3002—12

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств действующих веществ пестицидов в зелёной массе, зерне, масле, семенах: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—47 с.

ISBN 978—5—7508—1172—4

1. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22.12.2011 № 2).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 19 марта 2012 г.

3. Введены в действие с момента утверждения.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 978—5—7508—1172—4

© Роспотребнадзор, 2013
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

Содержание

Определение остаточных количеств флуроксипира в зелёной массе растений, зерне и масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2988—12 4
Определение остаточных количеств МЦПА в семенах и масле льна масличного методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2994—12 18
Определение остаточных количеств тиабендазола в семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3002—12 33

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
19 марта 2012 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

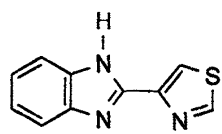
Определение остаточных количеств тиабендазола в семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3002—12

Свидетельство о метрологической аттестации от 16.08.2011 № 0098.12.08.11.

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для определения массовых концентраций тиабендазола в семенах и масле рапса в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг.

(E,Z)-4-[3-(4-(хлорфенил)-3-(3,4-диметоксифенил)акрилоил]морфолин (IUPAC)



$C_{10}H_7N_3S$

Молекулярная масса 201,3

Бесцветное кристаллическое вещество. Температура плавления 297—298 °С. Давление паров $4{,}6 \cdot 10^{-4}$ мПа (при 25 °С). Плотность – 1,3989. Растворимость в воде при 20 °С (г/дм^3): 0,16 (pH 4), 0,03 (pH 7, pH 10). Растворимость в органических растворителях при 20 °С (г/дм^3): гептан < 0,01; ксилол – 0,13; метанол – 8,28; этилацетат – 1,49; ацетон –

2,43; н-октанол – 3,91. Коэффициент распределения н-октанол – вода K_{ow}logP = 2,39 (pH 7). Гидролитически стабилен. pKa_1 – 4,73, pKa_2 – 12,0.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 3 100 мг/кг, мышей – 3 600 мг/кг, для кроликов > 3 800 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – > 0,5 мг/дм^3 (4 ч).

Область применения препарата

Тиабендазол – системный фунгицид защитного и лечебного действия.

1. Метрологические характеристики

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), ± δ, %, $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Семена рапса	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	4.6	13	18
Масло рапса	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,3	9	13

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, ±, %
Семена рапса	0,01	0,01—0,1	82,47	1,8	1,0
Масло рапса	0,01	0,01—0,1	83,13	1.8	1,0

2. Метод измерений

Метод основан на определении тиабендазола с использованием капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором (ТИД) после извлечения вещества из анализируемых образцов семян и масла рапса – ацетонитрилом, 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 «Agilent Technologies». снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по малатиону $3,7 \cdot 10^{-13}$ гР/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 15118—07
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—01
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	ГОСТ 24104—01
Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Микрошприц типа SGE-Cromatek, вместимостью 10 мм^3	Номер Госреестра 39206—08
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 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 иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Тиабендазол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 98,8 %, аттестованное значение погрешности ± 1,2 % (НПК «Блок-1»)	ГСО 7720—99

Гелий газообразный, высокой чистоты (99,999 %) в баллонах	ТУ 0271-001-45905715—02
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14-2167—84
Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистилированная)	ГОСТ Р 52501—05
н-Гексан (гексан), для ВЭЖХ	ТУ 6-09-06-657—84
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кальций хлористый (хлорид кальция), хч, насыщенный водный раствор	ГОСТ 450—77
Кислота серная концентрированная, хч	ГОСТ 4204—77
Натрий серно-кислый (сульфат натрия) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый (карбонат натрия), хч	ГОСТ 83—79
Силикагель, «Silica gel 60» для колоночной хроматографии, 60-100 меш («Serva»)	
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора)	ТУ 6-09-4173—85
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), хч	ГОСТ 22300—76

Примечание: Допускается использование реактивов иных производителей с более высокой квалификацией. не требующих выполнения п. 7.1 (очистка растворителей).

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня ультразвуковая фирмы «Донау» (Швейцария)	
Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные или фильтры из хроматографической бумаги Ватман 3ММ	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронка делительная вместимостью 250 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Воронки стеклянные конусные типа В-36-80 ХС и В-56-80 ХС	ГОСТ 25336—82
Генератор водорода, исполнение 10.400 (СКБ, «Хроматэк», Россия)	
Гомогенизатор	
Груша резиновая	ТУ 9398-05-0576-9082—03
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82

Колбы конические (плоскодонные) вместимостью 250—300 см^3	ГОСТ 23932—90
Колбы круглодонные на шлифе (для упаривания) вместимостью 10 и 150 см^3	ГОСТ 9737—93
Колонка стеклянная для препаративной хроматографии, длиной 25 см, внутренним диаметром 10—12 мм	
Компрессор фирмы «JUN AIR», Дания	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Стаканы химические, вместимостью 100, 250 и 600 см^3	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Установка для перегонки растворителей	
Устройство каталитического дожига воздуха «Zero Air Generator» фирмы Parker, Великобритания	
Хроматографическая колонка капиллярная DB-1701, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	

Примечание: Допускается применение оборудования иных производителей с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—2009, а также требования, изложенные в технической документации на 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 норм, установленных 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.

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

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалиста, имеющего квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе, освоившего данную методику и подтвердившего экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

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, растворов внесения, установление градуировочной характеристики, приготовление смесей растворителей для очистки экстрактов на колонке, подготовка колонки с силикагелем, проверка хроматографического поведения тиабендазола на ней.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Ацетонитрил

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 дм^3 ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 дм^3 ацетонитрила 10 г карбоната калия).

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. Растворитель 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 растворов для градуировки и внесения

7.2.1. Исходный раствор тиабендазола для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г тиабендазола, растворяют в 50—70 см^3 этилацетата, доводят до метки этим же растворителем, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 2 месяцев.

7.2.2. Раствор № 1 тиабендазола для градуировки (концентрация 5,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 5,0 см^3 исходного раствора тиабендазола для градуировки с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

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

Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

Раствор № 2 используется для приготовления проб с внесением для оценки полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

7.2.4. Рабочие растворы № 3—6 тиабендазола для градуировки (концентрация 0,05—0,5 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью

100 см^3 помещают по 1,0, 2,0, 5,0 и 10 см^3 раствора № 1 тиабендазола с концентрацией 5,0 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 3—6 с концентрацией тиабендазола 0,05, 0,1, 0,25 и 0,5 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике не более 14 дней.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического пика (мВ · с) от концентрации тиабендазола в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки № 3—6.

В инжектор хроматографа вводят 2 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений.

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

7.4.1. *Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 9 : 1).* В мерную колбу вместимостью 250 см^3 помещают 225 см^3 гексана и 25 см^3 этилацетата, перемешивают.

7.4.2. *Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 7 : 3).* В мерную колбу вместимостью 250 см^3 помещают 175 см^3 гексана и 75 м^3 этилацетата, перемешивают.

7.4.3. *Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 1 : 1).* В мерную колбу вместимостью 250 см^3 помещают 125 см^3 гексана и 125 см^3 этилацетата, перемешивают.

7.5. 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 4 г силикагеля в 30 см^3 гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента, на который помещают слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку последовательно промывают смесями гексан–этилацетат в объемном соотношении 1 : 1, затем – 9 : 1, порциями по 40 см^3, скорость прохождения растворителя 1—2 капли в секунду. Колонка готова к работе.

7.6. Проверка хроматографического поведения тиабендазола на колонке с силикагелем

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 раствора для внесения № 2 тиабендазола с концентрацией 1,0 мкг/см^3 в этил-

ацетате (п. 7.2.3), упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 0,5 $см^3$ этилацетата, помещают на ультразвуковую баню на 30 с, затем добавляют 4,5 $см^3$ гексана, выдерживая еще 30 с на ультразвуковой бане и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.5. Колбу обмывают дважды смесью гексан–этилацетат (9 : 1, по объему) порциями по 3 $см^3$, которые также наносят на колонку. Скорость прохождения растворителя через колонку – 1—2 капли в секунду. Промывают колонку 40 $см^3$ смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 9 : 1, 40 $см^3$ смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 7 : 3, затем 50 $см^3$ смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 1 : 1, элюат отбрасывают.

Затем колонку промывают 70 $см^3$ этилацетата со скоростью 1—2 капли в секунду. Фракционно (по 10 $см^3$) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 1 $см^3$ этилацетата, анализируют содержание тиабендазола по п. 9.3.

Фракции, содержащие тиабендазол, объединяют и вновь анализируют.

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

Примечание: Проверку хроматографического поведения тиабендазола 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: рапс – 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», 10583—76 «Рапс. Требования при заготовках и поставках», масло – 52062—2003 «Масло растительное. Правила приемки и методы отбора проб», Р 53457—2009 «Масло рапсовое. Технические условия», «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.1979 № 2051—79).

Семена подсушивают в темноте до постоянного веса и хранят в тканевых мешочках в сухом, защищенном от света месте при комнатной температуре не более 6 месяцев. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С. Перед анализом образцы семян измельчают.

Пробы масла (помещенные в стеклянные флаконы) хранят в холодильнике в темноте.

9. Выполнение определения

9.1. Семена рапса

9.1.1. Экстракция

Пробу семян рапса массой 25 г помещают в коническую колбу на 250—300 см^3, добавляют 50 см^3 ацетонитрила и помещают на аппарат для встряхивания на 30 мин.

Пробам дают отстояться, затем надосадочную жидкость фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через двойной фильтр «красная лента». В коническую колбу с пробой вносят новую порцию ацетонитрила объемом 30 см^3 и повторно экстрагируют на аппарате для встряхивания в течение 15 мин, затем раствор фильтруют на воронке Бюхнера. Фильтр промывают ацетонитрилом порцией 20 см^3.

Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в делительную воронку на 250 см^3 и подвергают очистке по п. 9.1.2.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К ацетонитрильному экстракту, полученному по п. 9.1.1 и помещенному в делительную воронку на 250 см^3, добавляют 40 см^3 гексана, интенсивно встряхивают в течение 2—3 мин. После полного разделения слоев верхний гексановый слой отбрасывают. Ацетонитрильный экстракт возвращают в делительную воронку и повторяют операцию очистки с новой порцией гексана объемом 30 см^3.

Затем ацетонитрильный раствор переносят в колбу для упаривания на 150 см^3, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С. Сухой остаток подвергают дополнительной очистке на колонке с силикагелем по п. 9.1.3.

9.1.3. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

Остаток, полученный по п. 9.1.2, находящийся в круглодонной колбе, растворяют в 0,5 см^3 этилацетата, помещают на ультразвуковую баню на 30 с, затем добавляют 4,5 см^3 гексана, выдерживая еще 30 с на ультрозвуковой бане. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.5. Колбу обмывают дважды смесью гексан–этилацетат (9 : 1, по объему) порциями по 3 см^3, которые также наносят на колонку. Скорость прохождения растворителя через колонку – 1—2 капли в секунду. Промывают колонку 40 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 9 : 1, 40 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 7 : 3,

затем 50 см^3 смеси гексан-этилацетат в объемном соотношении 1 : 1, элюат отбрасывают.

Тиабендазол элюируют с колонки 70 см^3 этилацетата 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, остаток растворяют в 5 см^3 этилацетата и анализируют на содержание тиабендазола по п. 9.3.

9.2. Масло

9.2.1. Экстракция

Образец масла массой 25 г помещают в коническую колбу вместимостью 200—250 см^3, растворяют в 75 см^3 гексана, переносят в делительную воронку вместимостью 500 см^3, добавляют 50 см^3 ацетонитрила. Воронку интенсивно встряхивают 2 мин. После полного разделения фаз нижний слой осторожно декантируют через бумажный фильтр, помещенный в конусную воронку, в химический стакан вместимостью 250 см^3. Экстракцию повторяют новой порцией ацетонитрила объемом 50 см^3.

Растворы объединяют, переносят в делительную воронку на 250 см^3 и подвергают очистке в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с силикагелем по пп. 9.1.2 и 9.1.3.

9.3. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф, снабженный термоионным детектором.

Колонка капиллярная DB-1701, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм.

Температура детектора: 310 °С, водород – 3 см^3/мин, воздух – 60 см^3/мин, makeup (водород + гелий) – 10 см^3/мин;

испарителя: 250 °С, режим Splitless (гелий): 30 см^3/мин – 1 мин, gas saver: 15 см^3/мин.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 100 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 °/мин до температуры 280 °С, выдержка 6 мин.

Скорость газа 1 (гелий): поток 1,2 см^3/мин.

Хроматографируемый объем: 2 мм^3.

Ориентировочное время выхода тибендазола ~ 17,68 мин.

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

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

10. Обработка результатов анализа

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

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

C – концентрация тиабендазола, 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 предела повторяемости (1):

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

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 тиабендазола в пробе семян и масле рапса менее 0,01 мг/кг».*

** 0,01 мг/кг – предел обнаружения тиабендазола в пробах семян и масла рапса, 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 тиабендазола в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,1 до 1,0 мкг/см^3.

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

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq 2{,}26\text{, где}$$

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

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

2,26 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 2,26 %, 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 тиабендазола, 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

$$|K_к| \leq K, \qquad (2)$$

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 предела 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, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/кг;

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

14. Разработчики

Ракитский В. Н., Юдина Т. В., Горячева Л. В. (ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора).

Определение остаточных количеств действующих веществ пестицидов в зелёной массе, зерне, масле, семенах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2988—12; 4.1.2994—12; 4.1.3002—12

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

Подписано в печать 31.01.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 3.0

Тираж 200 экз. Заказ 8

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