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 МЦПА в семенах и масле льна масличного методом капиллярной газожидкостной хроматографии

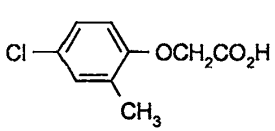
Методические указания
МУК 4.1.2994—12

Свидетельство об аттестации МВИ от 25.11.2011 № 0106.25.11.11.

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для определения остаточных количеств МЦПА в семенах и масле льна масличного в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг.

МЦПА

4-хлор-2-метилфеноксиуксусная кислота



$C_9H_9ClO_3$

Молекулярная масса 200,6.

Бесцветное кристаллическое вещество без запаха или со слабым фенольным запахом. Температура плавления: 119,0—120,5 °С. Давление паров: $2,3 \cdot 10^{-2}$ мПа (20 °С); 0,4 мПа (32 °С). Плотность 1,41 (23,5 °С). Коэффициент распределения октанол/вода: $K_{ow}\log P = 2,75$ (pH 1); 0,59 (pH 5); –0,71 (pH 7). Растворимость в воде (мг/дм^3, 25 °С): 395 (pH 1); 26,2 (pH 5); 273,9 (pH 7); 320,1 (pH 9). Растворимость в органических

растворителях (г/дм^3, 25 °С): диэтиловый эфир – 770, метанол – 775,6, дихлорметан – 69,2, толуол – 26,5, ксилол – 49, гептан – 5, н-октанол – 218,3. Соли щелочных металлов и диметиламинная соль хорошо растворимы в воде. Кислота химически очень устойчива. Фотохимическая стабильность: DT_{50} – 24,5 дня (25 °С). Константа кислотности рКа – 3,07.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 700—1 160 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 4 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – > 6,36 мг/дм^3 воздуха (4 ч).

Область применения препарата

МЦПА – гербицид, применяемый для борьбы с сорными растениями в посевах пшеницы, ржи, ячменя, овса, проса, сорго, риса, гороха, картофеля, клевера, луговых травах, сенокосных угодьях и пастбищах.

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), $\pm \delta$, % $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Семена льна	более 0,02 до 0,2 вкл.	50	2,8	8	11
Масло льна	более 0,02 до 0,2 вкл.	50	3,1	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	Среднее значение извлечения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ± %
Семена льна	0,02	0,02—0,2	82,02	2,3	1,2
Масло льна	0,02	0,02—0,2	82,44	2,6	1,4

2. Метод измерений

Методика основана на определении МЦПА с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронно-захватным детектором (ЭЗД) после экстракции из анализируемых проб семян и масла льна смесью ацетонитрил–вода–соляная кислота, очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей. Газохроматографическому измерению предшествует стадия дериватизации вещества в бутиловый эфир.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронно-захватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер в Госреестре СИ 14516—08
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—01
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,005 г	ГОСТ 24104—01
Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 100, 200 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Микрошприц SGE-Cromatec, вместимостью 10 $мм^3$	Номер в Госреестре СИ 39206—08
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 50, 100, 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Примечание: Допускается использование средств измерения иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

МЦПА кислота, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,3 %, аттестованное значение погрешности ± 0,7 % (НПК «Блок-1»)	ГСО 7652—99
Азот, осч (99,999 %), из баллона	ГОСТ 9293—74
Ацетон, хч	ГОСТ 2603—71
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794—84
Калий марганцово-кислый (перманганат калия)	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (калия карбонат, поташ) безводный	ГОСТ 4221—76
Кислота соляная (концентрированная), хч	ГОСТ 3118—77
Кислота серная (концентрированная), хч	ГОСТ 4204—77
Метиламин гидрохлорид, ч	ТУ 6-09-3755—74
Натрий двууглекислый (бикарбонат, гидрокарбонат), хч	ГОСТ 2156—76
Натрий серно-кислый (сульфат) безводный, хч	ГОСТ 4166—78
Натрий хлористый (хлорид), хч	ГОСТ 4233—77
Натрий углекислый (карбонат натрия), хч	ГОСТ 83—79
н-Гексан, хч	ТУ 2631-003-0580799—98
н-Бутиловый спирт (*н*-бутанол, бутанол-1), хч	ГОСТ 6006—78
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора)	ТУ 6-09-4173—85

Примечание: Возможно использование реактивов более высокой квалификации, которые не требуют выполнения п. 7.1 (очистка).

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	ТУ 46-22-603—75
Баня ультразвуковая	
Бумага индикаторная универсальная pH 0—12	ТУ 6-09-1181—89
Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные или фильтры из хроматографической бумаги Ватман 3ММ	ТУ 2642-001-05015242—07

Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки делительные вместимостью 250, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки конусные диаметром 40-45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—03
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы конические плоскодонные вместимостью 250—300 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 50, 100, 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Лед	
Мешалка магнитная	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Пробирка со шлифом вместимостью 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель	
Стаканы химические с носиком, вместимостью 200—250, 400 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Склянка из темного стекла	
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Термостат лабораторный, суховоздушный с диапазоном рабочих температур до 100 °С	
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	
Хроматографическая колонка капиллярная HP-5ms, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	

Примечание: Допускается использование других вспомогательных средств измерений и устройств аналогичного назначения, технические характеристики которых не уступают указанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений.

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 не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

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 специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе, освоивших данную методику и подтвердивших экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности 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 растворов, градуировочных растворов и раствора внесения, установление градуировочной характеристики.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Ацетон

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

7.1.2. 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).

7.1.3. Гексан и дихлорметан

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

7.2. Приготовление раствора бикарбоната натрия с массовой долей 5 % (5 %-й раствор)

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 50 г бикарбоната натрия и растворяют в 500—600 $см^3$ дистиллированной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление раствора серной кислоты в н-бутаноле с массовой долей 2 % (2 %-й раствор)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 50—60 $см^3$ н-бутанола, осторожно вносят 2 $см^3$ концентрированной серной кислоты, доводят н-бутанолом до метки, перемешивают. Бутилирующую смесь хранят под тягой в течение месяца.

7.4. Приготовление смесей ацетонитрил–вода–соляная кислота для экстракции

7.4.1. Смесь ацетонитрил–вода–соляная кислота (объемное соотношение 160 : 30 : 10). В мерную колбу вместимостью 200 $см^3$ помещают 30 $см^3$ дистиллированной воды и 10 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, доводят до метки ацетонитрилом, перемешивают.

7.4.2. Смесь ацетонитрил–вода–соляная кислота (объемное соотношение 189 : 10 : 1). В мерную колбу вместимостью 200 $см^3$ помещают

10 см^3 дистиллированной воды и 1 см^3 концентрированной соляной кислоты, доводят до метки ацетонитрилом, перемешивают.

7.5. Приготовление растворов для градуировки и внесения

7.5.1. Исходный раствор МЦПА (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0100 г МЦПА, доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике при 4—6 °С в течение 3 месяцев.

7.5.2. Раствор № 1 МЦПА для внесения (концентрация 10 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора МЦПА с концентрацией 100 мг/см^3 (п. 7.5.1), разбавляют ацетоном до метки.

Градуировочный раствор № 1 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», а также контроле качества результатов измерений методом добавок.

7.5.3. Исходный раствор бутилового эфира МЦПА для градуировки (концентрация МЦПА 10,0 мкг/см^3). В круглодонную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 5 см^3 исходного раствора МЦПА с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.5.1), отдувают растворитель потоком теплого воздуха (помещая колбу на слабо подогретую водяную баню). В колбу с сухим остатком вносят 2 см^3 2 %-го раствора серной кислоты в *н*-бутаноле, плотно закрывают пробкой, укрепляемой фиксатором. Помещают в термостат, нагретый до 100 °С, выдерживают 1 ч. Далее колбу охлаждают до комнатной температуры, вносят 10 см^3 гексана и 20—25 см^3 дистиллированной воды. Смесь интенсивно встряхивают. После полного разделения фаз верхнюю гексановую фракцию отделяют, отбирая с помощью пипетки 2,5 см^3 и перенося в мерную колбу вместимостью 25 см^3, доводят гексаном до метки, перемешивают. Исходный раствор бутилового эфира МЦПА с концентрацией МЦПА 10,0 мкг/см^3 хранится в холодильнике не более 10 дней.

Растворы № 2—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора бутилового эфира МЦПА.

7.5.4. Рабочие растворы № 2—5 бутилового эфира МЦПА для градуировки (концентрация МЦПА 0,1—1,0 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1; 2; 5 и 10 см^3 исходного раствора бутилового эфира МЦПА с концентрацией МЦПА 10 мкг/см^3 (п. 7.5.3), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабо-

чие растворы № 2—5 с концентрацией МЦПА 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см^3 соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 10 дней.

7.6. Установление градуировочной характеристики

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

В испаритель хроматографа вводят по 2 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков (мВ · с) бутилового эфира МЦПА.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями: лен – ГОСТ 10582—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб». ГОСТ 10582—76 «Семена льна масличного. Промышленное сырье. Технические условия», ГОСТ 29142—91 «Семена масличных культур. Отбор проб»; масло – ГОСТ 52062—2003 «Масло растительное. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 5791—81 «Масло льняное техническое. Технические условия» и Унифицированных правил 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 льна

9.1.1. Экстракция

Пробу семян льна массой 25 г помещают в коническую колбу на 250—300 см^3, добавляют 60 см^3 смеси ацетонитрил–вода–соляная ки-

слота (160 : 30 : 10, по объему) 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 смеси ацетонитрил-вода-соляная кислота (160 : 30 : 10, по объему) объемом 30 $см^3$ и повторно экстрагируют на аппарате для встряхивания в течение 15 мин, затем раствор фильтруют на воронке Бюхнера. Фильтр дважды промывают смесью ацетонитрил–вода–соляная кислота (160 : 30 : 10, по объему) порциями по 10 $см^3$.

Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в круглодонную колбу на 250 $см^3$, упаривают до водного остатка (~ 15—20 $см^3$) на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Водный экстракт переносят в делительную воронку на 250 $см^3$, добавляют 90—100 $см^3$ воды, предварительно ополоснув ею колбу, в которой находится остаток, и подвергают очистке по п. 9.1.2.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К экстракту, полученному по пп. 9.1.1 и 9.2.1, добавляют 40 $см^3$ дихлорметана, встряхивают воронку в течение 2 мин и после полного разделения слоев нижний органический слой собирают в химический стакан на 200—250 $см^3$. Процедуру переэкстракции повторяют дважды дихлорметаном порциями по 30 $см^3$, после водный слой отбрасывают.

Объединенный дихлорметановый экстракт переносят в делительную воронку на 250 $см^3$, добавляют 40 $см^3$ 5 %-го водного раствора бикарбоната натрия, встряхивают воронку в течение 2 мин и после полного разделения слоев верхний водный слой отделяют, собирая в химический стакан на 400 $см^3$. Нижний дихлорметановый слой возвращают в делительную воронку, процедуру переэкстракции повторяют дважды 5 %-м водным раствором бикарбоната натрия порциями по 40 $см^3$, после дихлорметан отбрасывают.

Объединенный водный экстракт переносят в делительную воронку на 250 $см^3$, добавляют 30 $см^3$ гексана, интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз верхний гексановый слой отбрасывают. Водный слой возвращают в воронку и повторяют процедуру очистки, используя новую порцию гексана (30 $см^3$).

Водную фазу подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH = 2, контролируя его значения по индикаторной бумаге (Осторожно,

вспенивание!), и возвращают в делительную воронку на 250 см^3, добавляют 40 см^3 дихлорметана, встряхивают в течение 2 мин (Осторожно, необходимо дегазировать смесь, периодически открывая кран воронки в процессе встряхивания!). После полного разделения слоев нижний органический слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу на 250 см^3. Повторяют экстракцию дважды, используя по 40 см^3 дихлорметана.

Объединенную органическую фракцию упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С. Сухой остаток подвергают дериватизации по п. 9.3.

9.2. Масло льна

9.2.1. Экстракция

Образец масла массой 25 г помещают в коническую колбу вместимостью 250—300 см^3, растворяют в 50 см^3 гексана, переносят в делительную воронку вместимостью 500 см^3, добавляют 40 см^3 смеси ацетонитрил–вода–соляная кислота (189 : 10 : 1, по объему). 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 дважды смесью ацетонитрил-вода-соляная кислота (189 : 10 : 1, по объему), порциями по 30 см^3.

Объединенный экстракт переносят в круглодонную колбу на 250 см^3, упаривают до водного остатка (~ 15—20 см^3) на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Водный экстракт переносят в делительную воронку на 250 см^3, добавляют 90—100 см^3 воды, предварительно ополоснув ею колбу, в которой находится остаток, и подвергают очистке по п. 9.1.2.

9.3. Дериватизация

В колбу с сухим остатком вносят 2 см^3 2 %-го раствора серной кислоты в н-бутаноле, плотно закрывают пробкой, укрепляемой фиксатором. Помещают в термостат, нагретый до 100 °С, выдерживают 1 ч. Далее колбу охлаждают до комнатной температуры, вносят 5 см^3 гексана и 15—20 см^3 дистиллированной воды. Смесь интенсивно встряхивают и выдерживают до полного разделения фаз. С помощью пипетки отбирают верхний гексановый слой, переносят в пробирку с пришлифованной пробкой вместимостью 5—10 см^3, анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию МЦПА в хроматографируемом растворе.

9.4. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый с электронно-захватным детектором.

Колонка капиллярная HP-5ms, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм.

Температура детектора: 320 °С,

испарителя: 230 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 150 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 °/мин до температуры 200 °С, выдержка 2 мин, затем нагрев колонки со скорость 40 °/мин до 280 °С, выдержка 4 мин.

Газ 1 (азот): давление 125,0 кПа, 34,101 см/с, поток 1,2 $см^3$/мин.

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

Хроматографируемый объем 2 $мм^3$.

Ориентировочное время удерживания бутилового эфира МЦПА – 8,2 мин.

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

10. Обработка результатов анализа

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

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

X – содержание МЦПА в пробе, мг/кг;

A – концентрация МЦПА, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика бутилового эфира МЦПА, 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:

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

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

r – значение предела повторяемости (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:

$(\bar{X} \pm \Delta)$ 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 МЦПА в пробе семян и масла льна менее 0,02 мг/кг».*

** 0,02 мг/кг – предел обнаружения МЦПА в пробах семян и масла льна, соответственно.*

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 МЦПА 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:

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq 5, \text{ где}$$

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

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

5 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 5 %, 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. 7.6.

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

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

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 предела 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), %.

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