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 флуроксипира в зелёной массе растений, зерне и масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2988—12

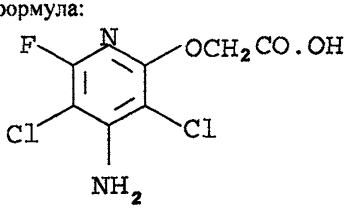
Свидетельство об аттестации от 25.07.2011 № 01.5.04.014/01.00043/2011.

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для определения в зелёной массе растений, зерне и масле кукурузы массовой концентрации флуроксипира в диапазоне концентраций 0,01—0,08 мг/кг.

Название действующего вещества по номенклатуре ISO: флуроксипир.

Название по номенклатуре IUPAC: 4-амино-3,5-дихлор-6-фтор-2-пиридилоксиуксусная кислота.

Структурная формула:



Брутто формула: $C_7H_5Cl_2FN_2O_3$.

Молекулярная масса: 255,0.

Белое кристаллическое вещество, температура плавления – 232—233 °С. Давление пара (25 °С) 0,126 мПа ($9{,}42 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.). Раство-

римость (20 °С, в г/л): в воде – 0,091, метаноле – 43,7, ацетоне – 64,7, этилацетате – 11,8, ксилоле – 0,3.

$ЛД_{50}$ (в мг/кг) для крыс > 5 000. $СК_{50}$ (в мг/л): для радужной форели и серебряного карпа – 0,7 (96 ч); для дафний > 0,5 (48 ч). $ЛД_{50}$ для пчел > 0,1 мг/особь.

Гигиенические нормативы: ПДК в воде водоемов – 0,01 мг/дм^3, ОДК в почве – 0,2 мг/кг, МДУ в зерне хлебных злаков, луке – 0,05 мг/кг.

Область применения: гербицид системного ауксиноподобного действия для послевсходовой некорневой обработки против широкого круга широколистных сорных растений (включая подмаренник цепкий и мокрицу-звездчатку) в зерновых, декоративных культурах; против многолетних сорных растений в плодовых садах (включая щавель, вьюнок и другие).

1. Метрологическая характеристика метода

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 (табл. 1) для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Диапазон измерений, массовая концентрация, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель промежуточной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение в условиях вариации факторов «время», «оператор» в одной лаборатории), σ_{R_r}, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm\delta$, %
Зелёная масса от 0,01 до 0,08 вкл.	8	9	11	22
Зерно от 0,01 до 0,08 вкл.	7	8	10	20
Масло от 0,01 до 0,08 вкл.	9	11	13	24
* Соответствует расширенной неопределенности $U_{отн.}$ при коэффициенте охвата $k = 2$				

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для флуроксипира ($n = 20$, $P = 0,95$)

Объект анализа	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Зелёная масса	0,01	0,01—0,08	83,2	7,0	3,3
Зерно	0,01	0,01—0,08	81,7	5,2	2,5
Масло	0,01	0,01—0,08	78,6	8,3	3,9

2. Метод измерения

Метод основан на извлечении остаточных количеств флуроксипира из анализируемого объекта органическими растворителями, проведении очистки экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и метилировании флуроксипира диазометаном. Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки с применением капиллярной газожидкостной хроматографии и использованием детектора электронного захвата.

Метод специфичен в присутствии других применяемых пестицидов. Проведение очистки экстрактов, а также использование капиллярной колонки и селективного детектора позволяет устранять влияние коэкстрактивных веществ на результаты анализа.

3. Средства измерения, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерения

Газовый хроматограф с детектором электронного захвата и хроматографической кварцевой капиллярной колонкой длиной 15 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой SE-52, толщина плёнки 0,4 мкм

Весы аналитические типа ВЛА-200 ГОСТ 24104—01

Весы лабораторные типа ВЛКТ-500 ГОСТ 24104—80

Колбы-концентраторы объёмом 250 см^3 ГОСТ 25336—82

Колбы плоскодонные объёмом 100 и 300 см^3 ГОСТ 25336—82

Колбы мерные со шлифом объёмом 25, 50, 100 см^3 ГОСТ 23932—90

Микрошприц МШ-10	ТУ 2-833-106
Пипетки градуированные объёмом 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробирки мерные со шлифом объёмом 5,0 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Стаканы химические объёмом 100, 200 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Флаконы стеклянные (типа пенициллиновых) объёмом 2,0, 3,0 и 5,0 $см^3$	ТУ 64-2-10—87
Цилиндры мерные объёмом 25 и 250 $см^3$	ГОСТ 23932—90

Примечание: Допускается использование средств измерения с аналогичными характеристиками.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт флуроксипира	
Азот газообразный высокой чистоты	ТУ 301-07-25—89
Ацетон, осч	ТУ 2633-004-11291058—94
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326—76
Вода дистиллированная	ГОСТ 7602—72
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-3375—78
Дихлорметан, хч	ТУ 6-09-2662—77
Изооктан эталонный	ГОСТ 12433—83
Калия гидроокись, чда	ГОСТ 24363—80
Натрий серно-кислый б/в (сульфат), чда	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, чда	ГОСТ 4233—77
N-Нитрозометилмочевина, хч	ТУ 6-09-11-1643—82
Серная кислота, осч	ГОСТ 14262—78
Смесь н-гексан : диэтиловый эфир, 50 . 50, по объёму	
Эфир диэтиловый, чда	ТУ 2600-001-43852015—05

Примечание: Допускается использование реактивов с аналогичной квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-1081—73
Ванна ультразвуковая УЗВ/100 ТН	
Вата медицинская	ТУ 9393-001-00302238—97
Воронки делительные объёмом 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки химические конусные	ГОСТ 25336—82
Индикаторная бумага универсальная	ТУ 6-09-1181—76
Колпачки алюминиевые для герметизации флаконов	ГОСТ Р.51314—99
Мельница электрическая лабораторная	ТУ 46-22-236—79

Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Ротационный вакуумный испаритель LABOROTA 4000	
Приспособление для обжима колпачков на флаконах	ТУ 42-2-2442—73
Установка для перегонки растворителей при атмосферном давлении	
Установка для упаривания растворителей в токе азота	
Фильтры бумажные «красная лента»	ТУ 2642-001-42624157—98
Фильтры бумажные «белая лента»	ТУ 2642-001-42624157—98
Фильтры бумажные «синяя лента»	ТУ 2642-001-42624157—98
Электроплитка	ГОСТ 14919—83

Примечание: Допускается использование другого оборудования с аналогичными техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При проведении работы необходимо соблюдать правила техники безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами (ГОСТ 12.1.005, 12.1.007). Организация обучения работников по безопасности труда (ГОСТ 12.0.004).

При выполнении измерений с использованием газового хроматографа и работе с электроустановками соблюдать правила электробезопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.019 и инструкциями по эксплуатации приборов.

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности (ГОСТ 12.1.004) и иметь средства пожаротушения (ГОСТ 12.4.009). Содержание вредных веществ в воздухе лабораторного помещения не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

5. Требования к квалификации операторов

Измерения может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом капиллярной газожидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации газового хроматографа, освоивший данный метод и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

6. Условия измерения

При выполнении измерения соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха лабораторного помещения (20 ± 5) °С и относительной влажности воздуха не более 80 %;

• выполнение измерения на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Отбор проб и хранение

Отбор проб для анализа проводят в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» от 21.08.1979 № 2051—79.

8. Подготовка к определению

8.1. Кондиционирование колонки

Капиллярную хроматографическую колонку устанавливают в газовый хроматограф и перед анализом кондиционируют при температуре 280 °С до установления нулевой линии.

8.2. Подготовка и очистка растворителей

Перед началом работы проверяют чистоту применяемых органических растворителей. Для этого 100 см^3 растворителя упаривают в ротационном вакуумном испарителе при температуре 40 °С до объёма 1,0 см^3 и хроматографируют. При обнаружении мешающих определению примесей очистку растворителей производят в соответствии с общепринятыми методиками.

8.3. Приготовление эфирного раствора диазометана (из расчета метилирования экстрактов 2 проб)

N-Нитрозометилмочевину массой (0,5 ± 0,01) г помещают во флакон объёмом 2,0—3,0 см^3 и герметизируют резиновой пробкой и колпачком с помощью приспособления для обжима колпачков на флаконах. В другой флакон объёмом 5,0 см^3 вносят диэтиловый эфир объёмом 4,0 см^3, герметизируют резиновой пробкой и колпачком и охлаждают в морозильной камере холодильника в течение 30 мин.

После этого флаконы через предварительно проколотые пробки соединяют гибкой тефлоновой трубкой (внутр.диам. ~ 1,5—2,0 мм), одним концом погружая ее в диэтиловый эфир на всю глубину (флакон с охла-

ждённым диэтиловым эфиром обязательно должен ещё иметь свободный выход в атмосферу). Во флакон с нитрозометилмочевиной, используя шприц с тонкой иглой и прокалывая пробку, добавляют по каплям по стенке 50 % водный раствор гидроокиси калия (~ 0,3 $см^3$) до прекращения реакции. Диэтиловый эфир при насыщении диазометаном окрашивается в ярко желтый цвет.

Внимание! Приготовление эфирного раствора диазометана и процедуру метилирования проводят в работающем вытяжном шкафу.

8.4. Приготовление градуировочных растворов

Основной раствор флуроксипира с содержанием 100 $мкг/см^3$ готовят растворением в ацетоне 0,01 г аналитического стандарта флуроксипира в мерной колбе объёмом 100 $см^3$. Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С не более трёх месяцев.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями 0,8, 0,4, 0,2 и 0,1 $мкг/см^3$ готовят из основного стандартного раствора флуроксипира последовательным разбавлением ацетоном. Рабочие растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С не более месяца. В модельных опытах при изучении полноты извлечения флуроксипира используют ацетоновые растворы стандартного вещества.

Для приготовления градуировочных растворов в мерные пробирки со шлифом объёмом 5,0 $см^3$ вносят по 1,0 $см^3$ рабочих растворов флуроксипира с концентрациями 0,1, 0,2, 0,4 и 0,8 $мкг/см^3$. Растворитель в пробирках упаривают в токе азота досуха и проводят метилирование флуроксипира по п. 8.4.1.

8.4.1. Метилирование флуроксипира

В пробирки с сухим остатком добавляют по 2,0 $см^3$ свежеприготовленного по п. 8.3 эфирного раствора диазометана. Пробирки закрывают пробками и ставят на 12—14 ч (на ночь) в холодильник с температурой 4—6 °С. После этого диэтиловый эфир в пробирках упаривают в токе азота досуха и сухой остаток растворяют в 2,0 $см^3$ изооктана.

8.5. Построение градуировочной характеристики

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа (п. 9.3) вводят по 1 $мм^3$ приготовленных по пп. 8.4 и 8.4.1 растворов, содержащих флуроксипир (в виде производного) в концентрациях 0,1, 0,2, 0,4 и 0,8 $мкг/см^3$. Осуществляют не менее трёх параллельных измерений и находят среднее значение высоты (площади) хроматографического пика для каждой концентрации. Строят градуировочный график зависимости высоты (площади) хроматографического пика в мм ($мм^2$) от

концентрации флуроксипира в градуировочном растворе (мкг/см^3). Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, изменении условий хроматографирования, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_к|}{C} 100 \leq \lambda_{контр.}, \text{ где}$$

C – аттестованное значение массовой концентрации флуроксипира в градуировочном растворе,

$C_к$ – результат контрольного измерения массовой концентрации флуроксипира в градуировочном растворе,

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{контр.}$ = 10 % при P = 0,95).

8.6. Первичная обработка проб

Пробы растений кукурузы измельчают, зелёную массу перемешивают и выделяют аналитические пробы. Для длительного хранения аналитические пробы зелёной массы растений помещают в морозильную камеру с температурой –18 °С и хранят в закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре.

Пробы зерна перед анализом рассыпают на бумаге или кальке и пинцетом удаляют включения. Зерно измельчают на лабораторной мельнице и после перемешивания измельчённой массы готовят усреднённые аналитические пробы.

Для исследовательских целей допускается получение в лаборатории масла из проб измельчённого зерна методом экстракции органическими растворителями при температуре не выше 40 °С. Пробы масла хранят при 4—6 °С в закрытой стеклянной таре не более 30 сут.

9. Проведение определения

9.1. Определение флуроксипира в зелёной массе и зерне кукурузы

Аналитическую пробу зелёной массы или зерна массой (10,0 ± 0,1) г помещают в плоскодонную колбу объёмом 300 см^3, добавляют 150 см^3 ацетона, слегка встряхивают и подвергают обработке в ультразвуковой ванне в течение 10 мин при комнатной температуре. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр «красная лента» в

колбу-концентратор объёмом 250 $см^3$. Содержимое колбы с пробой промывают 50 $см^3$ ацетона и также фильтруют в колбу-концентратор.

При использовании аппарата для встряхивания в плоскодонную колбу с аналитической пробой вносят 150 $см^3$ ацетона и встряхивают в течение 60 мин. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр «красная лента» в колбу-концентратор объёмом 250 $см^3$. Содержимое колбы с пробой промывают 50 $см^3$ ацетона и также фильтруют в колбу-концентратор.

Колбу-концентратор с объединённым экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворитель до объёма 10—20 $см^3$ при температуре 40 °С. В колбу-концентратор добавляют 200 $см^3$ дистиллированной воды, 2,0 $см^3$ 5,0 %-го водного раствора серной кислоты и содержимое колбы перемешивают встряхиванием. Колбу-концентратор помещают в холодильник и выдерживают при температуре 4—6 °С в течение 4—5 ч. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» в делительную воронку объёмом 500 $см^3$. В воронку добавляют 10 %-й водный раствор гидроокиси калия до pH 9—10, 30 $см^3$ насыщенного водного раствора хлористого натрия и после перемешивания 75 $см^3$ дихлорметана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 15-минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и отбрасывают. Процедуру очистки экстракта повторяют с использованием 50 $см^3$ дихлорметана. Далее в воронку добавляют 40 $см^3$ насыщенного водного раствора хлористого натрия и после перемешивания 75 $см^3$ н-гексана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 5-минутного отстаивания нижний ацетоно-водный слой сливают в химический стакан объёмом 500 $см^3$, а верхний гексановый слой сливают и отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной серной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку объёмом 500 $см^3$. В воронку добавляют 75 $см^3$ смеси н-гексан–диэтиловый эфир (50 : 50) и встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения слоёв нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через фильтр «синяя лента» со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~ 1,0—1,5 см) в колбу-концентратор объёмом 250 $см^3$. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 $см^3$ смеси н-гексан–диэтиловый эфир (50 : 50). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединённым гексано-эфирным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают

растворители при температуре 40 °С до объёма 3—5 см^3. Остаток экстракта количественно переносят в мерную пробирку со шлифом объёмом 5,0 см^3 и упаривают растворители в токе азота досуха при температуре 40 °С. Метилирование флуроксипира проводят по п. 8.4.1, а газохроматографический анализ – по п. 9.3.

9.2. Определение флуроксипира в масле кукурузы

Аналитическую пробу масла массой (10,0 ± 0,1) г растворяют в 50 см^3 н-гексана (насыщенного ацетонитрилом) в плоскодонной колбе объёмом 100 см^3 и после этого гексановый раствор масла переносят в делительную воронку объёмом 250 см^3. Колбу промывают 50 см^3 ацетонитрила (насыщенного н-гексаном) и переносят его в воронку. Содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин. После 5-минутного отстаивания нижний ацетонитрильный слой сливают в колбу-концентратор объёмом 250 см^3. Плоскодонную колбу промывают 25 см^3 ацетонитрила (насыщенного н-гексаном) и также переносят в делительную воронку (250 см^3). Содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин, отстаивают 5 мин и нижний ацетонитрильный слой объединяют в колбе-концентраторе с предыдущим. Верхний гексановый слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединённым ацетонитрильным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворитель досуха при температуре 50 °С. Сухой остаток растворяют в 20 см^3 ацетона. К раствору добавляют 200 см^3 дистиллированной воды, 2,0 см^3 5,0 %-го водного раствора серной кислоты и содержимое колбы перемешивают встряхиванием. Колбу-концентратор помещают в холодильник и выдерживают при температуре 4—6 °С в течение 4—5 ч. После этого содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» в делительную воронку объёмом 500 см^3. В воронку добавляют 10 %-й водный раствор гидроокиси калия до pH 9—10, 30 см^3 насыщенного водного раствора хлористого натрия и, после перемешивания, 75 см^3 дихлорметана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 15-минутного отстаивания нижний дихлорметановый слой сливают и отбрасывают. Процедуру очистки экстракта повторяют с использованием 50 см^3 дихлорметана. Далее в воронку добавляют 40 см^3 насыщенного водного раствора хлористого натрия и, после перемешивания, 75 см^3 н-гексана. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 2 мин. После 5-минутного отстаивания нижний ацетоно-водный слой сливают в химический стакан объёмом 500 см^3, а верхний гексановый слой сливают и отбрасывают.

Водный раствор пробы, находящийся в химическом стакане, подкисляют концентрированной серной кислотой до pH 2,0 и переносят в чистую делительную воронку объёмом 500 см^3. В воронку добавляют 75 см^3 смеси н-гексан–диэтиловый эфир (50 : 50) и встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения слоёв нижний водный слой сливают в химический стакан, а верхний гексано-эфирный слой фильтруют через фильтр «синяя лента» со слоем безводного сульфата натрия (толщина слоя ~ 1,0—1,5 см) в колбу-концентратор объёмом 250 см^3. Экстрагирование и фильтрование повторяют с использованием 50 см^3 смеси н-гексан–диэтиловый эфир (50 : 50). Нижний водный слой отбрасывают.

Колбу-концентратор с объединённым гексано-эфирным экстрактом подсоединяют к ротационному вакуумному испарителю и упаривают растворители при температуре 40 °С до объёма 3—5 см^3. Остаток экстракта количественно переносят в мерную пробирку со шлифом объёмом 5,0 см^3 и упаривают растворители в токе азота досуха при температуре 40 °С. Метилирование флуроксипира проводят по п. 8.4.1, а газохроматографический анализ – по п. 9.3.

9.3. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф с детектором электронного захвата и хроматографической кварцевой капиллярной колонкой длиной 15 м, внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой SE-52, толщина плёнки 0,4 мкм.

Температура колонки: программирование от 120 (1 мин) до 280 °С (20 мин) со скоростью 8,0 °С/мин. Температура испарителя – 250 °С, детектора – 300 °С. Расход газов: газа-носителя (азот в/ч) – 1,5 см^3/мин, дополнительного газа (азот в/ч) к детектору – 40 см^3/мин. Пробы вводят в инжектор хроматографа в режиме разделения потока газа-носителя 1 : 10. Количество аликвоты, вводимое в хроматограф – 1 мкл. Время удерживания флуроксипира (в виде производного): (13,8 ± 0,03) мин.

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение флуроксипира проводят методом абсолютной калибровки и вычисляют по формуле:

$$X = \frac{H_2 \cdot C \cdot V}{H_1 \cdot P}, \text{ где}$$

X – содержание флуроксипира в пробе, мг/кг;

H_2 – высота (площадь) пика анализируемого вещества, мм (мм^2);

H_1 – высота (площадь) пика стандартного вещества, мм (мм^2);

C – концентрация стандартного раствора флуроксипира, мкг/см^3;

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

P – масса (г) аналитической пробы.

Содержание остаточных количеств флуроксипира в анализируемом образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений. При получении зашкаленных пиков анализируемый экстракт разбавляют изооктаном.

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

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;

$$\Delta = \delta \cdot \frac{X}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций), %.

В случае, если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание вещества в пробе менее 0,01 мг/кг*», *где: 0,01 мг/кг – предел обнаружения флуроксипира в анализируемых объектах.*

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».

Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится с применением метода добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д = \Delta_{л,X} + \Delta_{л,X'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{л,X}$ ($\pm \Delta_{л,X'}$) – 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:

$$\Delta = \delta \cdot \frac{X}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций), %.

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = X' - X - C_д, \text{ где}$$

X', X, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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 невыполне-

нии условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры к их устранению.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, 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 в двух разных лабораториях, мг/кг;

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

14. Разработчики

Долженко В. И., Тараринп П. А., Маханькова Т. А., Редюк С. И., Бурлакова Ю. В. (ГНУ ВИЗР Россельхозакадемии).

Методика прошла метрологическую экспертизу (Свидетельство об аттестации № 01.5.04.014/01.00043/2011) и внесена в Федеральный реестр (ФР.1.31.2011.10795).

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