Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств действующих веществ пестицидов в овощах, цитрусовых, плодовых, ягодах и орехах

**Сборник методических указаний
по методам контроля
МУК 4.1.2986—12; 4.1.2989—12; 4.1.2993—12;
4.1.2996—12; 4.1.3006—12**

Издание официальное

Москва • 2012

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 овощах, цитрусовых, плодовых, ягодах и орехах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2986—12; 4.1.2989—12; 4.1.2993—12; 4.1.2996—12; 4.1.3006—12

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств действующих веществ пестицидов в овощах, цитрусовых, плодовых, ягодах и орехах: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012.—72 с.

ISBN 978—5—7508—1157—1

1. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22.12.2012 № 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

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

Подписано в печать 21.12.12

Формат 60x88/16 Печ. л. 4.5

Тираж 200 экз. Заказ 80

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 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2012
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012

Содержание

Определение остаточных количеств кломазона в капусте методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2986—12 4
Определение остаточных количеств ципродинила в томатах методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2989—12 15
Определение остаточных количеств клофентезина в цитрусовых методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2993—12 27
Определение остаточных количеств флуопирама в плодовых семечковых (яблоня, груша), плодовых косточковых (персик, нектарин, абрикос, вишня, слива), ягодах (клубника), томатах, перце, огурцах, бананах, винограде, виноградном соке, орехах методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2996—12 41
Определение остаточных количеств ципродинила в моркови методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3006—12 59

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 кломазона в капусте методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2986—12

Свидетельство о метрологической аттестации от 23.09.2011 № 01.5.04.032/01.00043/2011.

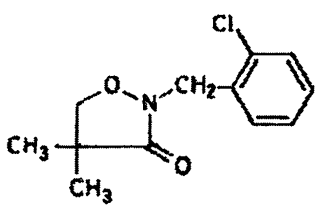
1. Общие положения

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в капусте массовой концентрации кломазона в диапазоне концентраций 0,01—1,0 мг/кг.

Название вещества по ИСО: кломазон.

Название вещества по ИЮПАК: 2-(2-хлоробензил)-4,4-диметил-1,2-оксазолидин-3-он.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{12}H_{14}ClNO_2$.

Молекулярная масса: 239,7.

Химически чистый кломазон представляет собой вязкую светло-коричневую жидкость.

Плотность – 1,192 при 20 °С.

Давление паров при 25 °С – 19,2 мПа.

Растворимость в воде – 1,1 г/л.

Растворимость в органических растворителях: хорошо растворим в ацетоне, ацетонитриле, хлороформе, циклогексаноне, гексане, гептане, хлористом метилене, метаноле, диметилформамиде, толуоле, диоксане и других органических растворителях.

Коэффициент распределения в системе октанол–вода при 20 °С lgP = 2,5.

Кломазон устойчив при хранении. При комнатной температуре может храниться без потерь в течение года, при 50 °С в течение 3 месяцев. В водных растворах период полураспада при солнечном свете более 30 дней, в почве – 30—135 дней (в зависимости от почвенно-климатических условий).

Краткая токсикологическая характеристика

$ЛД_{50}$ для крыс – 1 369—2 077 мг/кг. $ЛД_{50}$ для мышей 2 350 мг/кг.

Гигиенические нормативы. МДУ кломазона в капусте не установлен.

Область применения

Селективный системный гербицид, используемый для борьбы со злаковыми и некоторыми двудольными сорными растениями на посевах сои, кукурузы, рапса, гороха и ряде овощных культур при довсходовом и послевсходовом внесении. Он хорошо проникает в растение через корни и листья и подавляет рост и развитие двудольных и злаковых сорняков.

2. Методика определения кломазона в капусте методом капиллярной газожидкостной хроматографии

2.1. Принцип метода

Метод определения кломазона в капусте основан на экстракции пестицида органическим растворителем и очистке на патроне Диапак С. Количественное определение кломазона проводят методом газожидкостной хроматографии с капиллярной колонкой и использованием термоионного детектора.

Идентификация кломазона проводится по времени удерживания, количественное определение – методом абсолютной калибровки.

2.2. Метрологическая характеристика метода

Метрологическая характеристика метода представлена в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Метрологическая характеристика метода

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), $\sigma_{Кл}$, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_К$, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm \delta$, %
Капуста от 0,01 до 0,1 вкл.	8	9	11	22
от 0,1 до 1,0 вкл.	7	8	10	20
* Соответствует расширенной неопределенности $U_{отн.}$ при коэффициенте охвата $k = 2$				

Таблица 2

Полнота извлечения кломазона, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для $n = 20$, $P = 0,95$

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Капуста	0,01	0,01—1,0	82	9,9	7,9

2.3. Избирательность метода

Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Хроматограф газовый «Кристалл 2000М» с ДТИ или аналогичный

Весы аналитические типа ВЛА-200 ГОСТ 24104—01

Весы технические ВЛКТ-500 ГОСТ 24104—01

Колбы мерные на 10, 100, 1 000 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Микрошприц МШ-10	ТУ 2-833-106
Пипетки градуированные объемом 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробирки мерные со шлифом объемом 5,0 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Цилиндры мерные на 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 23932—90

Примечание. Допускается использование средств измерения иных производителей с аналогичными характеристиками.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт кломазона с содержанием д.в. 99 %	
Азот газообразный в баллонах с редуктором	ТУ-6-16-40-14—88
Гексан, хч	ТУ 2631-003-05807999—98
Этилацетат, хч	ГОСТ 1138—84
Элюент № 1: гексан/этилацетат (9/1 по объему)	

Примечание. Допускается использование реактивов квалификацией не ниже указанных.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Колонка капиллярная кварцевая длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм с неподвижной фазой HP-35, толщина слоя 0,25 мкм	
Ванна ультразвуковая УЗВ/100 ТН	
Воронки химические конусные	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные емкостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные на шлифах емкостью 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Концентрирующие патроны Диапак С (БиоХимМак СТ) 0,6 г	ТУ 4215-002-0545931—94
Пробирки с притертыми пробками на 5 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Ротационный вакуумный испаритель Büchi R-200/205 (Швейцария)	
Установка для упаривания растворителей в токе азота	
Фильтры бумажные «красная лента»	ТУ 6.091678—86

Примечание. Допускается использование другого вспомогательного оборудования иных производителей с аналогичными 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 жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности 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 ГН 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

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом газожидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений выполняют 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. Отбор проб и хранение

Отбор проб капусты проводят в соответствии с ГОСТ 1724—85 «Капуста белокочанная свежая. Заготовка и поставка» или ГОСТ 7967—87 «Капуста краснокочанная свежая. Заготовка и поставка».

Для длительного хранения аналитические пробы капусты помещают в герметично закрытый двойной полиэтиленовый пакет и хранят в морозильной камере с температурой –18 °С.

8. Подготовка к определению

8.1. Кондиционирование колонки

Капиллярную или насадочную колонку перед анализом кондиционируют в токе азота при температуре 250 °С до установления нулевой линии.

8.2. Подготовка и очистка реактивов и растворителей

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

8.3. Приготовление элюента № 1

Для приготовления раствора гексан/этилацетат в соотношении 9/1 в мерную колбу на 100 $см^3$ вносят 10 $см^3$ этилацетата и доводят до метки гексаном.

8.4. Приготовление стандартного и градуировочных растворов

8.4.1. Основной раствор с концентрацией 100 мкг/$см^3$. Точную навеску кломазона (10 ± 0,1) мг помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в гексане и доводят объем до метки гексаном.

Градуировочные растворы кломазона с концентрациями 10,0, 5,0, 1,0, 0,2 и 0,1 мкг/$см^3$ готовят методом последовательного разбавления основного раствора, используя гексан.

8.4.2. Раствор № 1 с концентрацией кломазона 10 мкг/$см^3$. В мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ вносят 1 $см^3$ основного раствора и доводят объем до метки гексаном.

8.4.3. Раствор № 2 с концентрацией кломазона 5 мкг/$см^3$. В мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 5 $см^3$ раствора № 1 и доводят объем до метки гексаном.

8.4.4. Раствор № 3 с концентрацией кломазона 1 мкг/$см^3$. В мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 1 $см^3$ раствора № 1 и доводят объем до метки гексаном.

8.4.5. Раствор № 4 с концентрацией кломазона 0,2 мкг/$см^3$. В мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 2 $см^3$ раствора № 3 и доводят объем до метки гексаном.

8.4.6. Раствор № 5 с концентрацией кломазона 0,1 мкг/см³. В мерную колбу вместимостью 10 см³ помещают 1 см³ раствора № 3 и доводят объем до метки гексаном.

Основной раствор можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 1 месяца, градуировочные растворы – в течение суток. Для внесения в образец при определении полноты извлечения используют основной раствор кломазона, разбавленный гексаном до соответствующей концентрации.

8.5. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в хроматограф вводят по 1 мм³ градуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых концентраций), измеряют высоты или площади пиков и строят график зависимости среднего значения высоты (площади) пика от концентрации кломазона в градуировочном растворе (мкг/см³).

Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

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

C – аттестованное значение массовой концентрации кломазона в градуировочном растворе;

$C_к$ – результат контрольного измерения массовой концентрации кломазона в градуировочном растворе;

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

8.6. Проверка хроматографического поведения кломазона на патронах Диапак С

Перед употреблением патрон промывают 10—15 см³ гексана. Затем в патрон вносят 3 см³ градуировочного раствора кломазона № 3 (1 мкг/см³ кломазона в гексане) и промывают 5 см³ гексана. Элюат отбрасывают. Для определения фракции, содержащей кломазон, используют элюент № 1 (гексан/этилацетат – 9/1 по объему). В патрон вносят 6 см³ элюента № 1 и отбирают фракции элюата по 1 см³ в мерные про-

бирки на 5 см^3. Элюаты выпаривают досуха с помощью установки для упаривания растворителей в токе азота. Сухие остатки растворяют в 1 см^3 гексана и последовательно вводят в хроматограф. Фракции, содержащие кломазон объединяют.

8.7. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения проводятся в соответствии с требованиями технической документации.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция кломазона из капусты

Капусту измельчают, берут навеску (10 ± 0,1) г, помещают в коническую колбу на 250 см^3, проводят экстракцию 70 см^3 гексана на ультразвуковой бане в течение 10 мин, экстракцию повторяют дважды порциями по 40 см^3. Объединенный экстракт фильтруют через бумажный фильтр «красная лента» и упаривают на роторном испарителе при температуре не выше 40 °С до объема 1—2 см^3. Дальнейшую очистку проводят на патронах Диапак С по п. 9.2.

9.2. Очистка экстрактов на патронах Диапак С

Количественно переносят в патрон 1—2 см^3 полученного по п. 9.1 экстракта и промывают 3 см^3 гексана, фильтрат отбрасывают. Кломазон элюируют 4 см^3 элюента № 1 (гексан/этилацетат – 9/1), собирая в колбу-концентратор на 10 см^3, выпаривают досуха на роторном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 гексана и хроматографируют.

9.3. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый «Кристалл 2000М» с ДТИ.

Колонка капиллярная кварцевая длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм с неподвижной фазой НР-35, толщина слоя 0,25 мкм.

Температура колонки программируется от 170 °С (1 мин) до 250 °С (5 мин) со скоростью 25 °С/мин, температура испарителя 280 °С, детектора 380 °С.

Расход газа-носителя (азот) через колонку $Г_1$ – 3,8 см^3/мин (давление на входе 100 кПа), $Г_2$ – 2,2 см^3/мин (сброс пробы), $Г_4$ – 20 см^3/мин (поддув ТИД), $Г_5$ – 13,5 см^3/мин (водород к ТИД), $Г_6$ – 200 см^3/мин (воздух к ТИД). Деление потока 1 : 1. Объем вводимой пробы – 1 мм^3.

Время удерживания кломазона 5 мин (35 ± 5) с.

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки, содержание кломазона в пробе (X, мг/кг) вычисляют по формуле:

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

H_1 – высота (площадь) пика кломазона в стандартном растворе, мм (мв · с);

H_2 – высота (площадь) пика кломазона в анализируемой пробе, мм (мв · с);

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

P – навеска анализируемого образца, г;

C – концентрация кломазона в стандартном растворе, мкг/см^3.

Содержание остаточных количеств кломазона в анализируемом образце вычисляют как среднее из 2 параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор кломазона 10 мкг/см^3, разбавляют гексаном.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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:

$$(\bar{X} \pm \Delta) \text{ мг/кг при вероятности } P = 0{,}95, \text{ где}$$

$\bar{X}$ – 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), %.

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

содержание вещества в пробе «менее нижней границы определения» (например: менее 0,01*, где * – 0,01 мг/кг – предел определения кломазона в капусте).

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. Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

13.2. 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:

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

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 по п. 11) содержания компонента

в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг (мг/дм^3).

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л.Х'} + \Delta^2_{л.Х}}$$

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 к их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

X_1 и X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/кг (мг/дм^3);

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

14. Разработчики

Долженко В. И., Цибульская И. А., Остроухова О. К. (ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений Россельхозакадемии, г. Санкт-Петербург).

Методика прошла метрологическую экспертизу (Свидетельство об аттестации № 01.5.04.032/01.00043/2011) и внесена в Федеральный реестр (ФР.1.31.2011.10797).

gost.e-ecolog.ru