Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств метомила в воде, почве, яблоках, винограде, яблочном и виноградном соках методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2337—08

Издание официальное

Москва • 2009

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 метомила в воде, почве, яблоках, винограде, яблочном и виноградном соках методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2337–08

ББК 51.21
О-60

О-60 **Определение** остаточных количеств метомила в воде, почве, яблоках, винограде, яблочном и виноградном соках методом газожидкостной хроматографии. Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 18 с.

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К.А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России (Калинин В.А., Калинина Т.С.).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно – эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия населения (протокол от 6 декабря 2007 г. № 3).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия населения, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 15 февраля 2008 г.

4. Введены в действие с 10 апреля 2008 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25.

Тираж 200 экз.

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89.

© *Роспотребнадзор*, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный Государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г.Г. Онищенко
15 февраля 2008 г.
Дата введения: 10 апреля 2008 г.

4.1. Методы контроля. Химические факторы

Определение остаточных количеств метомила в воде, почве, яблоках, винограде, яблочном и виноградном соках методом газожидкостной хроматографии

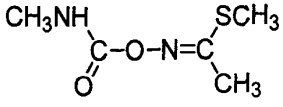
Методические указания
МУК 4.1.2337–08

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения массовой концентрации Метомила в диапазоне 0,05 – 0,5 мг/кг в почве, яблоках, ягодах винограда, яблочном и виноградном соке, и 0,01 – 0,1 мг/дм^3 в воде.

Метомил.

S- метил N-(метилкарбомоил-окси)тиоацетамидат (ИЮПАК).

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_5H_{10}N_2O_2S$

Молекулярная масса: 162,2.

Химически чистый Метомил представляет собой белое кристаллическое вещество со слабым запахом серы.

Давление паров 0,72 мПа (при 25°С).

Температура плавления 78-79 °С.

Коэффициент распределения н-октанол - вода: K_{ow} log P_{ow} = 0,093. Растворимость в воде составляет 57,9 мг/дм^3 при 25° С.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3 при 20°С): метанол – 1000; ацетон - 730,0; этанол – 420; изопропанол – 220; толуол - 30,0 при 25° С.

Стабилен в воде в течение 30 дней при pH 5 и 7; $ДТ_{50}$ около 30 дней при pH 9. Термически и фотостабилен.

Быстро разрушается в почве с $ДТ_{50}$ 4 – 8 дней.

Краткая гигиеническая характеристика:

Метомил относится к чрезвычайно опасным веществам по острой оральной ($ЛД_{50}$ для крыс - 34 мг/кг) и по ингаляционной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс 300 мг/м^3); умеренно опасным по раздражающему действию на кожу и слизистые оболочки и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для кроликов >2000 мг/кг).

В России гигиенические нормативы не установлены.

Область применения:

Метомил – системный инсектицид и акарицид с контактно-кишечным действием из группы карбаматов, ингибитор ацетилхолинэстеразы.

Применяется в качестве инсектицида широкого спектра действия для борьбы с вредителями плодовых и цитрусовых культур, винограда, хлопчатника, кукурузы, риса, табака, овощных культур при норме расхода 0,2 – 0,4 кг д.в./га.

Рекомендуется для применения в России в качестве инсектицида на виноградник и в яблоневом саду с максимальной нормой расхода 2,2 л/га до 6-ти обработок за сезон.

1. Метрологическая характеристика метода

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности P = 0,95 не превышает значений, приведенных в Таблице 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон опрделяемых концентраций мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности) ±δ, % P=0,95	Стандартное Отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Вода	0,01-0,1	50	3,7	9	11
Почва	0,1-0,5	25	4,0	11	12
	0,05-0,1	50	3,3	9	11
Яблоки	0,1-0,5	25	5,4	15	18
	0,05-0,1	50	3,6	10	12
Яблочный сок	0,1-0,5	25	4,3	12	14
	0,05-0,1	50	4,1	12	14
Виноград	0,1-0,5	25	6,0	17	20
	0,05-0,1	50	5,6	16	19
Виноградный сок	0,1-0,5	25	4,5	13	15
	0,05-0,1	50	5,8	16	19

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительные интервалы среднего результата для полного диапазона концентраций (n = 20) приведены в Таблице 2.

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
1	2	3	4	5	6
Вода	0,01	0,01 - 0,1	83,0	0,73	1,27
Почва	0,05	0,05 – 0,5	78,9	0,81	1,33

Яблоки	0,05	0,05 – 0,5	79,8	1,11	1,85
Яблочный сок	0,05	0,05 – 0,5	80,5	0,92	1,55
Виноград	0,05	0,05 – 0,5	79,7	1,25	2,08
Виноградный сок	0,05	0,05 – 0,5	80,6	1,04	1,75

2. Метод измерений

Метод основан на определении Метомила методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием термоионного детектора после экстракции веществ органическим растворителем, очистки экстрактов путем перевода соединений в ионизированную форму, последующего перераспределения между двумя несмешивающимися растворителями и дополнительной очистки на колонках с Флоризилом.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность обеспечивается путем подбора капиллярной колонки и условий программирования температуры.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические Σ 11140, фирма «OHAUS».

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г V600, «ACCULAB».

Колбы мерные вместимостью 10, 50, 100 и 1000 $см^3$, ГОСТ 1770-74;

Микрошприц Гамильтон, вместимостью 10 $мм^3$;

Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$, ГОСТ 20292-74.

Хроматограф газовый «Кристалл 5000.1» с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по азоту в азобензоле 5×10^{-13} $г/см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки.

Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100 и 250 $см^3$, ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт Метомила с содержанием 99,6% д.в. (фирма Дюпон де Немур);

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79.

Ацетонитрил, х.ч., ТУ 6-09-06-1092-83;

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72;

Н-гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78;

Гелий, очищенный марки "А", ТУ-51-940-80.

Метилен хлористый, х.ч., ГОСТ 19433-88.

Натрий сернокислый, безводный, х.ч. ГОСТ 4166-76.

Натрий хлористый, х.ч., ГОСТ 4233-77.

Флоризил для колоночной хроматографии с размером частиц 60-80 меш, фирма «Мерк».

Стандартный раствор Метомила в ацетоне - 1 мг/см^3 (хранить в холодильнике, срок годности 120 суток).

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб TYP LT1 фирмы «SKLO UNION».

Банки с крышками для экстракции на 250 см^3, полипропилен, кат. № 3120-0250, NALGENE.

Воронки химические для фильтрования, стеклянные, ГОСТ 8613-75;

Воронки делительные на 250 см^3, ГОСТ 10054-75;

Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней B-480;

Концентраторы грушевидные на 100 и 250 см^3, НШ 29 КГУ – 100 (250) ГОСТ 10394-72.

Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая CP SIL 8CD DF=0,25UM (5% дифенил и 95% диметилполисилоксан, аналог HP-5), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма VARIAN.

Стаканы химические емкостью 50, 100 и 250 см^3, ГОСТ 25336-82 Е.

Насос вакуумный диафрагменный FT.19 фирмы KNF Neu Laboport.

Фильтры бумажные "красная лента", ТУ 6-09-2678-77.

Центрифуга MPW-350e с набором полипропиленовых банок емкостью 200 мл.

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

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

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. *Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать* норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда - по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

К подготовке проб 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 $(20\pm5)^0$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

7.1.1. Подготовка хроматографической колонки, заполненной Флоризилом, для очистки проб

На дно пластиковой хроматографической колонки (высота 10 см, диаметр 1,5 см) помещают пробочку из стекловаты и заполняют колонку Флоризилом на высоту 5 см. На слой Флоризила насыпают слой безводного сернокислого натрия толщиной 1,0 см. Колонку промывают последовательно 15 $см^3$ ацетона (остаток растворителя в колонке отжимают) и 15 $см^3$ гексана, смывы отбрасывают. После промывки колонка готова к работе.

7.1.2. Проверка хроматографического поведения Метомила на колонках с Флоризилом

При отработке методики или поступлении новой партии Флоризила проводят изучение поведения Метомила на колонке. В стакан емкостью 50 $см^3$ помещают 1 $см^3$ стандартного раствора Метомила в ацетоне с концентрацией 10 мкг/$см^3$, добавляют 4 $см^3$ гексана, перемешивают содержимое и наносят на колонку. Промывают колонку 10 $см^3$ смеси гексан: ацетон – 4:1, смыв отбрасывают. Наносят на колонку 25 $см^3$ смеси гексан: ацетон – 1:2, отбирая последовательно по 5 $см^3$ элюента. Каждую фракцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40^{O}С досуха.

Сухой остаток в концентраторах растворяют в 1 $см^3$ ацетона и вводят в хроматограф 1 $мм^3$. По результатам обнаружения Метомила в каждой фракции определяют объем смеси гексан: ацетон - 1:2, необходимый для полного вымывания Метомила.

7.2. Приготовление рабочих растворов

7.2.1 Приготовление 2% раствора безводного сульфата натрия

Навеску 2 г безводного сульфата натрия вносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, добавляют 600-700 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения соли и доводят водой до метки.

7.3. Приготовление стандартных растворов

Навеску 50 мг Метомила (аналитического стандарта) вносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, растворяют в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор № 1, концентрация 1 $мг/см^3$). Раствор хранится в холодильнике около 120 суток.

Методом последовательного разбавления исходного раствора №1 ацетоном готовят рабочие растворы Метомила с концентрацией 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 $мкг/см^3$ для построения калибровочного графика и для внесения в образцы, которые могут храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.4. Построение градуировочного графика

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Метомила в растворе ($мкг/см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 $мкг/см^3$.

В испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости площади хроматографического пика в мВ от концентрации Метомила в растворе в $мкг/см^3$ (рисунок 1).

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», №2051-79 от 21.08.79 г. а также в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 1743.01-83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 26950-89 «Почвы. Отбор проб», ГОСТ 25896-83 «Виноград свежий столовый. ТУ», ГОСТ 25892-83Е «Сок виноградный натуральный. ТУ», ГОСТ 27572-87 «Яблоки свежие для промышленной переработки. ТУ», ГОСТ 656-79 «Соки плодовые и ягодные натуральные».

Пробы воды и соков хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре $+4^{o}C$ не более 10 суток. Пробы винограда хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при темпера-

туре 0-4 °С не более суток. Для длительного хранения пробы почвы, яблок и винограда замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильнике при температуре -18 °С до 2-х лет.

9. Выполнение определения

9.1. Вода

9.1.1. Экстракция Метомила из анализируемой пробы

Пробу воды объемом 100 см^3 наливают в делительную воронку емкостью 250 см^3 (при сильном загрязнении фильтруют через бумажный фильтр «красная лента»), добавляют 5 г хлористого натрия (одну чайную ложку), встряхивают воронку до полного растворения соли, приливают 50 см^3 хлористого метилена и встряхивают воронку в течение 2 минут. После разделения слоев нижний слой сливают в концентратор емкостью 250 см^3 через воронку с безводным сульфатом натрия. Экстракцию повторяют еще два раза порциями хлористого метилена по 50 мл каждая, собирая хлористый метилен в концентратор. Хлористый метилен выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 40°С.

Далее проводят очистку пробы на колонках с Флоризилом.

9.1.2. Очистка пробы на колонках с Флоризилом

Сухой остаток в концентраторе разводят в 1 см^3 ацетона, добавляют 4 см^3 гексана, перемешивают содержимое и наносят на колонку с Флоризилом, подготовленную как указано в разделе 7.1.1. Промывают колонку 10 см^3 смеси гексан:ацетон – 4:1, смыв отбрасывают. Наносят на колонку 5 см^3 смеси гексан:ацетон – 1:2, смыв отбрасывают. Пропускают через колонку 20 см^3 смеси гексан:ацетон – 1:2, собирая элюат в концентратор емкостью 100 см^3, содержимое концентратора выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 40°С. Сухой остаток в концентраторе разводят в 2 см^3 ацетона и вводят в хроматограф 1 мм^3 пробы.

9.2. Почва

9.2.1. Экстракция и предварительная очистка

Навеску 20 г измельченной пробы помещают в центрифужные полипропиленовые банки объемом 250 см^3, смачивают почву 10 см^3 дис-

тиллированной воды и выдерживают 20 мин. Затем в банку приливают 50 см^3 ацетонитрила и встряхивают в течение 30 мин. По окончании встряхивания экстракт центрифугируют 10 мин со скоростью 2000 об/мин и фильтруют в концентратор емкостью 250 см^3 через стеклянную воронку с бумажным фильтром «красная лента». Экстракцию повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 50 см^3 ацетонитрила и, встряхивая смесь в течение 30 мин. Экстракты после центрифугирования отфильтровывают в тот же концентратор. Содержимое концентратора упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка при температуре 40°С.

Водный остаток в концентраторе разбавляют 50 см^3 2% раствора безводного сульфата натрия, перемешивают содержимое концентратора и переносят в делительную воронку емкостью 250 см^3. Обмывают концентратор еще раз 50 см^3 безводного сульфата натрия и сливают в ту же делительную воронку. Приливают в делительную воронку 50 см^3 хлористого метилена и встряхивают воронку в течение 2 минут. После разделения слоев нижний слой сливают в концентратор через воронку с безводным сульфатом натрия. Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 50 см^3 хлористого метилена. Хлористый метилен выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 40°С.

Далее проводят очистку на колонках с Флоризилом, как указано в разделе **9.1.2**. Сухой остаток в концентраторе разводят в 2 см^3 ацетона и вводят в хроматограф 1 мм^3 пробы.

9.3. Яблоки и ягоды винограда

9.3.1. Экстракция и предварительная очистка

Навеску 20 г измельченной пробы помещают в полипропиленовые банки объемом 250 см^3, приливают 50 см^3 ацетонитрила и встряхивают в течение 30 мин. По окончании встряхивания экстракт фильтруют в делительную воронку емкостью 250 см^3 через стеклянную воронку с бумажным фильтром «красная лента». Экстракцию повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 50 см^3 ацетонитрила и, встряхивая смесь в течение 15 мин. Экстракты отфильтровывают в ту же делительную воронку.

К объединенному экстракту в делительную воронку приливают 30 см^3 гексана и встряхивают в течение минуты. После разделения слоев нижний слой сливают в стакан емкостью 200 см^3, а гексан отбрасы-

вают. Экстракт возвращают в делительную воронку и промывают его еще раз 30 см^3 гексана.

Промытый экстракт сливают в концентратор емкостью 250 см^3 и упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка при температуре 40°С.

Водный остаток в концентраторе разбавляют 50 см^3 2% раствора безводного сульфата натрия, перемешивают содержимое концентратора и переносят в делительную воронку емкостью 250 см^3. Обмывают концентратор еще раз 50 см^3 2% раствора безводного сульфата натрия и сливают в ту же делительную воронку. Приливают в делительную воронку 50 см^3 хлористого метилена и проводят переэкстракцию Метомила, как указано в разделе **9.2.1.**, и очистку пробы на колонке с Флоризилом, как указано в разделе **9.1.2.**

После очистки сухой остаток в концентраторе растворяют в 2 см^3 ацетона и вводят в хроматограф 1 мм^3 пробы.

9.4. Сок яблок и винограда

9.4.1. Экстракция и предварительная очистка

Пробу сока 20 г помещают в делительную воронку емкостью 250 см^3, добавляют 20 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия, перемешивают содержимое воронки, приливают 50 см^3 ацетонитрила и встряхивают содержимое воронки в течение двух минут. После разделения фаз нижний слой сливают в стакан емкостью 100 см^3, а ацетонитрил – в концентратор емкостью 250 см^3. Водно-солевую фазу из стакана возвращают в делительную воронку и повторяют переэкстракцию Метомила в ацетонитрил еще 2 раза, используя каждый раз по 50 см^3 ацетонитрила и, встряхивая смесь в течение двух минут. Ацетонитрил упаривают на ротационном вакуумном испарителе до остатка объемом 1-2 мл при температуре 40°С.

Остаток в концентраторе разбавляют 50 см^3 2% раствора безводного сульфата натрия, перемешивают содержимое концентратора и переносят в делительную воронку емкостью 250 см^3. Обмывают концентратор еще раз 50 см^3 2% раствора безводного сульфата натрия и сливают в ту же делительную воронку. Приливают в делительную воронку 40 см^3 хлористого метилена и проводят переэкстракцию Метомила, как указано в разделе **9.2.1.**, и очистку пробы на колонке с Флоризилом, как указано в разделе **9.1.2.**

После очистки сухой остаток в концентраторе растворяют в 2 $см^3$ ацетона и вводят в хроматограф 1 $мм^3$ пробы.

9.5. Условия хроматографирования

Хроматограф "Кристалл 5000.1" с термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле 5×10^{-13} г/$см^3$ или другой с аналогичными характеристиками.

Капиллярная кварцевая колонка CP SIL 8CD DF=0,25UM (5% дифенил и 95% диметилполисилоксан, аналог HP-5), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура термостата колонки программированная: начальная температура - 100°С, выдержка 1 минута, нагрев колонки по 20°С в минуту до 250°С, выдержка 5 мин.

Температура испарителя – 200°С, детектора – 300°С.

Регулятор расхода гелия – РРГ-11;

Газ 1 – гелий (газ-носитель), давление на входе – 120 кПа, линейная скорость – 32,599 см/сек, давление на выходе – 101,3 кПа; поток через колонку – 1,278 $см^3$/мин; мертвое время – 1,53 мин.

Газ 2 – гелий (сброс пробы), расход – 6,4 $см^3$/мин; деление потока - 1:5.

Газ 4 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 30 $см^3$/мин.

Газ 5 – водород, расход во время анализа – 11 $см^3$/мин;

Газ 6 – воздух, расход – 200 $см^3$/мин.

Продувка детектора и испарителя азотом после анализа – по 50 $см^3$/мин в течение 3 минут при температуре колонки 250°С. Расход газов: Г1 – 50; Г2 – 40; Г4 – 40 $см^3$/мин.

Абсолютное время удерживания Метомила - 3 мин 58 сек - 3 мин 63 сек.

Минимально детектируемое количество Метомила в анализируемом объеме – 0,5 нг

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,5 – 5,0 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю площадь пика.

Образцы, дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией Метомила 5,0 мкг/$см^3$ соответственно, разбавляют.

10. Обработка результатов анализа

Для определения содержания Метомила в пробах методом ГЖХ используют следующую формулу:

$$X = \frac{Sпр \cdot A \cdot V}{100 \cdot Sст \cdot m} \times P$$

где **X** - содержание Метомила в пробе, мг/кг;
Sст - площадь пика стандарта, мВ;
Sпр - площадь пика образца, мВ;
A - концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;
V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;
m - масса анализируемого образца, г;
P - содержание Метомила в аналитическом стандарте, %.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (1):

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

где X_1, X_2 - результаты параллельных определений, мг/кг;
r- значение предела повторяемости (таблица 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;

$\Delta = \delta * X/100$,

δ - граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, таблица 1), %.

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

*«содержание вещества в пробе менее 0,05мг/кг»**

* - *0.05 мг/кг - предел обнаружения.*

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 методом добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta$,

где Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$\Delta = \delta * \overline{X}/100$,

δ - граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, таблица 1), %.

Результат контроля процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = \overline{X}' - \overline{X} - C_д,$$

где $\overline{X}'$, $\overline{X}$, $C_д$ среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11), содержания компо-

нента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки, соответственно, мг/кг;

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$К = \sqrt{\Delta^2_{л,\overline{X}} + \Delta^2_{л,\overline{X}}}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($К_к$) с нормативом контроля (К).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|К_к| \leq К, \qquad (2)$$

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 двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R)

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq R \qquad (3)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/кг;

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

14. РАЗРАБОТЧИКИ

Калинин В.А., Калинина Т.С. Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева.

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов».

Адрес: 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1.

Телефон (495) 976-37-68, факс (495) 976-43-26

gost.e-ecolog.ru