Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств ципродинила в зерне и соломе зерновых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3350—16

Издание официальное

Москва • 2016

ЮРИДИЧЕСКИЕ

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств ципродинила в зерне и соломе зерновых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3350—16

ББК 51.23
О-62

О-62 **Определение** остаточных количеств ципродинила в зерне и соломе зерновых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016.—18 с.

ISBN 978—5—7508—1518—0

1. Разработаны сотрудниками ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Т. В. Юдина, О. Е. Егорченкова, С. К. Рогачева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 17 декабря 2015 г. № 2).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 10 марта 2016 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 978—5—7508—1518—0

© Роспотребнадзор, 2016
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
10 марта 2016 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств ципродинила в зерне и соломе зерновых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3350—16

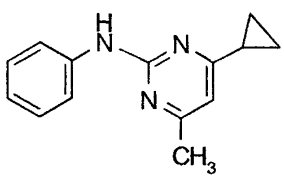
Свидетельство об аттестации МВИ № РОСС RU.0001.310430/0234.10.06.15.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентраций ципродинила в зерне в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг, в соломе зерновых культур в диапазоне 0,05—0,5 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Ципродинил

4-циклопропил-6-метил-N-фенилпиридин-2-амин (ИЮПАК)



$C_{14}H_{15}N_3$

Молекулярная масса 225,3.

Представляет собой бежевый порошок со слабым запахом. Температура плавления: 75,9 °С. Давление паров: $5{,}1 \cdot 10^{-1}$ МПа (25 °С; кристаллическая модификация А); $4{,}7 \cdot 10^{-1}$ МПа (25 °С; кристаллическая модификация В). Растворимость (мг/дм^3) в воде при 25 °С: 20 (pH 5);

13 (pH 7); 15 (pH 9). Растворимость в органических растворителях (г/дм^3) при 25 °С: гексан – 30; ацетон – 610; этанол – 160; толуол – 460; октанол – 140. Стабильность в водных растворах: ДТ$_{50}$ при pH 4—9 и 25 °С – более года; плотность при 20 °С: 1,21 г/см^3.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс, мышей > 2 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}, 4 ч) для крыс > 1 200 мг/дм^3.

Область применения. Ципродинил – системный фунгицид, хорошо проникающий в растение через листья и передвигающийся преимущественно по ксилеме. Эффективно подавляет рост мицелия различных патогенов (мучнистая роса, плодовая гниль и парша плодовых культур). Ингибирует рост мицелия в тканях растений, предотвращает спорообразование.

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/дм^3, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), +δ, %, $P = 0,95$	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, %
Зерно	от 0,01 до 0,01 вкл.	50	3,6	5,0	10	14
Солома зерновых культур	от 0,05 до 0,5 вкл.	50	3,9	5,5	11	15

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений (n = 20) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Зерно	0,01	0,01—0,1	88,9	3,4	1,8
Солома зерновых культур	0,05	0,05—0,5	87,7	4,2	2,3

2. Метод измерений

Метод основан на определении ципродинила с использованием капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с масс-селективным детектором (МСД) после извлечения вещества из анализируемых образцов смесью ацетонитрил–вода (80 : 20, по объему), очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с флорисилом.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и с пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст.

Газовый хроматограф, снабженный масс-селективным детектором и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой

Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %

Весы аналитические с пределом взвешивания 110 г и пределом допустимой погрешности 0,001 г ГОСТ Р 53228—08

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 420 г и пределом допустимой погрешности ±0,01 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Микрошприц вместимостью 10 $мм^3$	
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Термометр с диапазоном измерений от 0 до 55 °С и ценой деления 0,1 °С	ГОСТ 28498—90
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Примечание. Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Ципродинил, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,9 %	
Азот газообразный (чистота 99,999 %) в баллонах	ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73)
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14-2167—84
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Гелий газообразный вч, в баллонах	ТУ 0271-001-45905715—02
н-Гексан (гексан), для хроматографии	ТУ 6-09-06-657—84
Калий марганцовокислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кислота серная, концентрированная, хч	ГОСТ 4204—77
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794—84
Натрий сернокислый (сульфат) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый (хлорид натрия), хч	ГОСТ 4233—77
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора), хч	ТУ 6-09-4173—85
Флорисил для колоночной хроматографии, 60—100 меш	ГОСТ 22300—76

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующей дополнительной очистки растворителей.

3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства, материалы

Баня водяная	
Баня ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	ТУ 2504-1799—75
Бумажные фильтры средней и высокой плотности	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки делительные вместимостью 250, 500 см^3	ГОСТ 9737—93
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ9398-005-0576-9082—03
Гомогенизатор бытовой	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные вместимостью 100, 250, 500 см^3	ГОСТ 9737—93
Колбы круглодонные на шлифе (для упаривания) вместимостью 150 см^3	ГОСТ 9737—93
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	ГОСТ 25336—82
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающий вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические с носиком вместимостью 100, 150 и 250 см^3	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	
Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % фенил- и 95 % диметилполисилоксана, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	

Примечание. Допускается применение 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—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, 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 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

К выполнению измерений допускают специалистов, прошедших обучение, освоивших методику, владеющих техникой, имеющих опыт работы на газовом хроматографе и подтвердивших соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности по п. 13.

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

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, раствора внесения, установление градуировочной характеристики, приготовление смесей растворителей для экстракции и очистки экстрактов, подготовка колонки с флорисилом, проверка поведения ципродинила на колонке с флорисилом.

7.1. Очистка органических растворителей

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

7.1.2. Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 $дм^3$ ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 часа, 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. н-Гексан, хлористый метилен. Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.2.1. Исходный раствор ципродинила для градуировки (концентрация 100 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,01 г ципродинила, растворяют в 50—60 $см^3$ ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 6 месяцев.

7.2.2 Рабочий раствор № 1 ципродинила для градуировки и внесения (концентрация 2,0 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 2,0 $см^3$ исходного градуировочного раствора с концентрацией 100,0 мкг/$см^3$ (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочий раствор № 1 с концентрацией ципродинила 2,0 мкг/$см^3$.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 1 месяца. Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено» и контроля качества результатов измерений методом добавок.

7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 ципродинила для градуировки (концентрация 0,02—0,2 мкг/$см^3$). В 4 мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ помещают 1,0; 2,5; 5,0 и 10,0 $см^3$ рабочего раствора № 1 с концентрацией 2,0 мкг/$см^3$ (п. 7.2.2), доводят до метки ацетоном, тщательно

перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрациями ципродинила 0,02; 0,05, 0,1 и 0,2 мкг/см^3.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 7 дней.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площади пика от концентрации ципродинила в растворе, устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пика ципродинила, на основании которых строят градуировочную зависимость. Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 10 % от параметров градуировочной характеристики, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.4. Приготовление 2%-го раствора хлорида натрия

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 20 г безводного хлорида натрия, растворяют в 600—700 см^3 деионизованной воды, доводят водой до метки, перемешивают до полного растворения соли.

7.5. Приготовление смеси ацетонитрил–вода для экстракции

7.5.1. Смесь ацетонитрил–вода (объемное соотношение 8 : 2). В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 800 см^3 ацетонитрила и 200 см^3 воды, перемешивают.

7.6. Приготовление смеси гексан–ацетон для очистки экстрактов на колонке с флорисилом

7.6.1. Смесь гексан–ацетон (объемное соотношение 9 : 1). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 90 см^3 гексана и 10 см^3 ацетона, перемешивают.

7.7. Подготовка колонки с флорисилом для очистки экстрактов

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 10—12 мм уплотняют тампоном из стекловаты, выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 5 г флорисила в 20 см^3 гекса-

на. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия массой 1 г. Колонку промывают 15 см^3 гексана, скорость прохождения растворителя 1—2 капли в секунду. Колонка готова к работе.

7.8. Проверка хроматографического поведения ципродинила на колонке с флорисилом

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,1 см^3 раствора № 1 ципродинила для внесения с концентрацией 2,0 мкг/см^3 (п. 7.2.2), упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 4 см^3 гексана, помещают на ультразвуковую баню на 30 секунд и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.7. Колбу обмывают дважды смесью гексан–ацетон (9 : 1, по объему) порциями по 2,5 см^3, которые также наносят на колонку.

Затем колонку промывают 40 см^3 смеси гексан–ацетон (9 : 1, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду. Фракционно (по 10 см^3) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 1 см^3 ацетона, анализируют содержание ципродинила по п. 9.4.

Фракции, содержащие ципродинил, объединяют и вновь анализируют.

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

Примечание. Проверку хроматографического поведения ципродинила следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии сорбентов и растворителей.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными: зерно – ГОСТ 13586.3—83 «Зерно. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р 50436—92 (ИСО 950—79) «Зерновые. Отбор проб зерна»; солома – ГОСТ 27262—87 «Корма растительного происхождения. Методы отбора проб» и ГОСТ 26313—84 «Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб» и «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051—79 от 21.08.79).

Пробы зерна и соломы хранят в бумажной или тканевой упаковке при комнатной температуре.

Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С.

Перед анализом образцы зерна и соломы зерновых измельчают на гомогенизаторе.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция

9.1.1. Зерно

Образцы измельченного зерна массой 10 г, помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 80 см^3 смеси ацетонитрил–вода (80 : 20, по объему) и помещают на аппарат для встряхивания на 30 минут. Пробе дают отстояться, затем надосадочную жидкость фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через двойной фильтр средней плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя 50 см^3 смеси ацетонитрил–вода (80 : 20, по объему), выдерживая каждый раз по 1 мин на ультразвуковой бане и 30 мин на аппарате для встряхивания.

Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 250 см^3, перемешивают, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С до водного остатка (объем 5—10 см^3) и подвергают очистке перераспределением в системе несмешивающихся растворителей по п. 9.2, затем на колонке с флорисилом по п. 9.3.

9.1.2. Солома зерновых культур

Образцы измельченной соломы массой 5 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 100 см^3 смеси ацетонитрил–вода (80 : 20, по объему) и помещают на аппарат для встряхивания на 30 минут. Пробе дают отстояться, затем надосадочную жидкость фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через двойной фильтр средней плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя 75 см^3 смеси ацетонитрил–вода (80 : 20, по объему), выдерживая каждый раз по 1 мин на ультразвуковой бане и 30 мин на аппарате для встряхивания.

Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 500 см^3, добавляют 50 см^3 гексана и интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения фаз нижний водный слой отделяют, переносят в коническую колбу. Верхний

гексановый слой отбрасывают. Водную фазу вновь переносят в делительную воронку и повторяют операцию промывки, используя 50 $см^3$ гексана.

Полученный экстракт переносят в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 250 $см^3$, перемешивают, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С до водного остатка (объем 5—10 $см^3$) и подвергают очистке перераспределением в системе несмешивающихся растворителей по п. 9.2, затем на колонке с флорисилом по п. 9.3.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К водному экстракту, полученному по п. 9.1.1 и 9.1.2, добавляют 50 $см^3$ 2%-го раствора хлорида натрия, перемешивают и помещают в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$. Колбу дополнительно обмывают 50 $см^3$ 2%-го раствора хлорида натрия, которые также переносят в воронку, затем добавляют 50 $см^3$ дихлорметана и интенсивно встряхивают в течение 5 мин. После полного разделения фаз нижний дихлорметановый слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия (толщиной около 1 см), помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 150 $см^3$. Экстракцию ципродинила повторяют еще дважды порциями дихлорметана объемом 50 $см^3$, встряхивая в течение 2 мин.

Безводный сульфат натрия, помещенный на фильтре, дополнительно промывают 10 $см^3$ дихлорметана.

Для полного разделения фаз содержимое воронки должно отстояться 10—15 мин. Следы дихлорметана в водной фазе недопустимы, поскольку это снижает полноту извлечения вещества.

Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, помещенного на бумажном фильтре высокой плотности в конусной воронке, упаривают на ротационном испарителе при температуре не выше 35 °С досуха. Сухой остаток растворяют в 20 $см^3$ гексана, отбирают $^1/_5$ экстракта и подвергают дополнительной очистке на колонке с флорисилом по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с флорисилом

Остаток, полученный по п. 9.2, находящийся в круглодонной колбе, растворяют в 4 $см^3$ гексана, помещая на ультразвуковую баню на 30 с. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.7. Колбу обмывают

дважды смесью гексан–ацетон (9 : 1, по объему) порциями по 2,5 см^3, которые также наносят на колонку. Скорость прохождения растворителя через колонку – 1—2 капли в секунду.

Ципродинил элюируют с колонки 40 см^3 смеси гексан–ацетон (9 : 1, по объему) со скоростью 1—2 капли в секунду, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 100—150 см^3, раствор упаривают досуха при температуре не выше 35 °С.

Остаток, находящийся в круглодонной колбе, растворяют в 1 см^3 ацетона при анализе проб зерна; в 2,5 см^3 – проб соломы и анализируют содержание ципродинила по п. 9.4.

9.4. Условия хроматографирования

Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % фенил- и 95 % диметилполисилоксана (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура детектора: квадруполя – 150 °С, источника – 230 °С, переходной камеры – 280 °С.

Температура испарителя: 275 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 180 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 18 мин.

Газ 1 (гелий): поток в колонке 1,0 см^3/мин.

Давление: 99,8 кПа.

Средняя линейная скорость: 38 см/с.

Хроматографируемый объем: 1 мм^3.

Режим сканирования – *SIM*, *m/z*: 224; 77.

Линейный диапазон детектирования: 0,02—0,2 нг.

10. Обработка результатов анализа

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

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

X – содержание ципродинила в пробе, мг/кг;

A – концентрация ципродинила, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

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

m – масса (объем) анализируемого образца, г;

K – коэффициент, учитывающий объем аликвоты экстракта, взятый для анализа ($K = 5$ (зерно, солома хлебных злаков).

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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:

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

$\bar{X}$ – 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, табл. 1), %.

Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«содержание вещества в пробе зерна – 0,01 мг/кг, соломы зерновых культур – менее 0,05 мг/кг».[*]

[*] 0,01 мг/кг, 0,05 мг/кг – предел обнаружения ципродинила в пробах зерна и соломы зерновых культур соответственно.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «Точ-

ность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее двух образцов концентраций для градуировки, содержание ципродинила в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,02 до 0,2 мкг/см^3.

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

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

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

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

B – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % (B = 10 % при P = 0,95).

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, 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 ципродинила, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.3.

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

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом «добавок».

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д \geq \Delta_{л.\bar{X}} + \Delta_{л.\bar{X}'}, \text{ где}$$

$\pm\Delta_{л.\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л.\bar{X}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компо-

нента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно), мг/кг. При этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta, \text{ где}$$

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (1)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (1) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (1) 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):

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

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), %.

Определение остаточных количеств ципродинила в зерне и соломе зерновых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3350—16

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

Редактор Ю. А. Паршина
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 30.12.16

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25
Тираж 125 экз. Заказ 82

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
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89