

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

**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

060

060 **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 флуороксипира в зелёной массе растений, зерне и масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2988—12 | 4 |
| Определение остаточных количеств МЦПА в семенах и масле льна масличного методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2994—12 | 18 |
| Определение остаточных количеств тиабендазола в семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3002—12 | 33 |

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации

Г. Г. Онищенко

19 марта 2012 г.

Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств МЦПА в семенах и
масле льна масличного методом капиллярной
газожидкостной хроматографии**

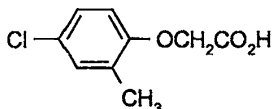
**Методические указания
МУК 4.1.2994—12**

Свидетельство об аттестации МВИ от 25.11.2011 № 0106.25.11.11.

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

МЦПА

4-хлор-2-метилфеноксиуксусная кислота



$C_9H_9ClO_3$

Молекулярная масса 200,6.

Бесцветное кристаллическое вещество без запаха или со слабым фенольным запахом. Температура плавления: 119,0—120,5 °С. Давление паров: $2,3 \cdot 10^{-2}$ мПа (20 °С); 0,4 мПа (32 °С). Плотность 1,41 (23,5 °С). Коэффициент распределения октанол/вода: $K_{ow} \log P = 2,75$ (рН 1); 0,59 (рН 5); -0,71 (рН 7). Растворимость в воде (мг/дм³, 25 °С): 395 (рН 1); 26,2 (рН 5); 273,9 (рН 7); 320,1 (рН 9). Растворимость в органических

растворителях (г/дм³, 25 °С): диэтиловый эфир – 770, метанол – 775,6, дихлорметан – 69,2, толуол – 26,5, ксилол – 49, гептан – 5, н-октанол – 218,3. Соли щелочных металлов и диметиламинная соль хорошо растворимы в воде. Кислота химически очень устойчива. Фотохимическая стабильность: DT₅₀ – 24,5 дня (25 °С). Константа кислотности рКа – 3,07.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD₅₀) для крыс – 700—1160 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD₅₀) для крыс – > 4000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC₅₀) для крыс – > 6,36 мг/дм³ воздуха (4 ч).

Область применения препарата

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

1. Погрешность измерений

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

Таблица 1

Метрологические параметры

| Анализируемый объект | Диапазон определяемых концентраций, мг/кг | Показатель точности (граница относительной погрешности), $\pm \delta, \% P = 0,95$ | Стандартное отклонение повторяемости, $\sigma, \%$ | Предел повторяемости, $r, \%$ | Предел воспроизводимости, $R, \%$ |
|----------------------|---|--|--|-------------------------------|-----------------------------------|
| Семена льна | более 0,02 до 0,2 вкл. | 50 | 2,8 | 8 | 11 |
| Масло льна | более 0,02 до 0,2 вкл. | 50 | 3,1 | 9 | 13 |

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

Таблица 2

| Анализируемый объект | Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20 | | | | |
|----------------------|---|---|--------------------------------|------------------------------|--|
| | Предел обнаружения, мг/кг | Диапазон определяемых концентраций, мг/кг | Среднее значение извлечения, % | Стандартное отклонение, S, % | Доверительный интервал среднего результата, ±, % |
| Семена льна | 0,02 | 0,02—0,2 | 82,02 | 2,3 | 1,2 |
| Масло льна | 0,02 | 0,02—0,2 | 82,44 | 2,6 | 1,4 |

2. Метод измерений

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

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

| | |
|---|--------------------------------|
| Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронно-захватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой | Номер в Госреестре СИ 14516—08 |
| Весы аналитические ВЛА-200 | ГОСТ 24104—01 |
| Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности $\pm 0,005$ г | ГОСТ 24104—01 |
| Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 100, 200 и 1 000 см ³ | ГОСТ 1770—74 |
| Меры массы | ГОСТ 7328—01 |
| Микрошприц SGE-Cromatec, вместимостью 10 мм ³ | Номер в Госреестре СИ 39206—08 |
| Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10 см ³ | ГОСТ 29227—91 |

Цилиндры мерные 2-го класса точности
вместимостью 50, 100, 250 и 500 см³

ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

МЦПА кислота, аналитический стандарт с
содержанием действующего вещества 99,3 %, аттестованное значение погрешности $\pm 0,7$ % (НПК «Блок-1»)

GCO 7652—99

Азот, осч (99,999 %), из баллона

ГОСТ 9293—74

Ацетон, хч

ГОСТ 2603—71

Вода дистиллированная

ГОСТ 6709—72

Метилен хлористый (дихлорметан), хч

ГОСТ 12794—84

Калий марганцово-кислый (перманганат калия)

ГОСТ 20490—75

Калий углекислый (калия карбонат, поташ)
безводный

ГОСТ 4221—76

Кислота соляная (концентрированная), хч

ГОСТ 3118—77

Кислота серная (концентрированная), хч

ГОСТ 4204—77

Метиламин гидрохлорид, ч

ТУ 6-09-3755—74

Натрий двууглекислый (бикарбонат, гидрокарбонат), хч

ГОСТ 2156—76

Натрий серно-кислый (сульфат) безводный, хч

ГОСТ 4166—78

Натрий хлористый (хлорид), хч

ГОСТ 4233—77

Натрий углекислый (карбонат натрия), хч

ГОСТ 83—79

н-Гексан, хч

ТУ 2631-003-0580799—98

н-Бутиловый спирт (н-бутанол, бутанол-1), хч

ГОСТ 6006—78

Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид,
пентоксид фосфора)

ТУ 6-09-4173—85

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АБУ-6с

ТУ 64-1-2851—78

Баня водяная

ТУ 46-22-603—75

Баня ультразвуковая

Бумага индикаторная универсальная рН 0—12

ТУ 6-09-1181—89

Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные или фильтры из хроматографической

бумаги Ватман 3ММ

ТУ 2642-001-05015242—07

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

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

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—2009, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда — по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см²), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576-03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе, освоивших данную методику и подтвердивших экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности по п. 13.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, градуировочных растворов и раствора внесения, установление градуировочной характеристики.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Ацетон

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

7.1.2. Ацетонитрил

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 дм³ ацетонитрила – 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 дм³ ацетонитрила – 10 г карбоната калия).

7.1.3. Гексан и дихлорметан

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

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

В мерную колбу вместимостью 1 000 см³ помещают 50 г бикарбоната натрия и растворяют в 500—600 см³ дистиллированной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

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

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 50—60 см³ н-бутанола, осторожно вносят 2 см³ концентрированной серной кислоты, доводят н-бутанолом до метки, перемешивают. Бутилирующую смесь хранят под тягой в течение месяца.

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

7.4.1. Смесью ацетонитрил–вода–соляная кислота (объемное соотношение 160 : 30 : 10). В мерную колбу вместимостью 200 см³ помещают 30 см³ дистиллированной воды и 10 см³ концентрированной соляной кислоты, доводят до метки ацетонитрилом, перемешивают.

7.4.2. Смесью ацетонитрил–вода–соляная кислота (объемное соотношение 189 : 10 : 1). В мерную колбу вместимостью 200 см³ помещают

10 см³ дистиллированной воды и 1 см³ концентрированной соляной кислоты, доводят до метки ацетонитрилом, перемешивают.

7.5. Подготовка растворов для градуировки и внесения

7.5.1. Исходный раствор МЦПА (концентрация 100 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,0100 г МЦПА, доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают.

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

7.5.2. Раствор № 1 МЦПА для внесения (концентрация 10 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ исходного раствора МЦПА с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.5.1), разбавляют ацетоном до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца. Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено», а также контроле качества результатов измерений методом добавок.

7.5.3. Исходный раствор бутилового эфира МЦПА для градуировки (концентрация МЦПА 10,0 мкг/см³). В круглодонную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ исходного раствора МЦПА с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.5.1), отдувают растворитель потоком теплого воздуха (помещая колбу на слабо подогретую водяную баню). В колбу с сухим остатком вносят 2 см³ 2 %-го раствора серной кислоты в *n*-бутаноле, плотно закрывают пробкой, укрепляемой фиксатором. Помещают в термостат, нагретый до 100 °С, выдерживают 1 ч. Далее колбу охлаждают до комнатной температуры, вносят 10 см³ гексана и 20—25 см³ дистиллированной воды. Смесь интенсивно встряхивают. После полного разделения фаз верхнюю гексановую фракцию отделяют, отбирая с помощью пипетки 2,5 см³ и перенося в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводят гексаном до метки, перемешивают. Исходный раствор бутилового эфира МЦПА с концентрацией МЦПА 10,0 мкг/см³ хранится в холодильнике не более 10 дней.

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

7.5.4. Рабочие растворы № 2—5 бутилового эфира МЦПА для градуировки (концентрация МЦПА 0,1—1,0 мкг/см³). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 1; 2; 5 и 10 см³ исходного раствора бутилового эфира МЦПА с концентрацией МЦПА 10 мкг/см³ (п. 7.5.3), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабо-

чие растворы № 2—5 с концентрацией МЦПА 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см³ соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 10 дней.

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации МЦПА в растворе (мкг/см³), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 2 мм³ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков (мВ · с) бутилового эфира МЦПА.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями: лен – ГОСТ 10582—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 10582—76 «Семена льна масличного. Промышленное сырье. Технические условия», ГОСТ 29142—91 «Семена масличных культур. Отбор проб»; масло – ГОСТ 52062—2003 «Масло растительное. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 5791—81 «Масло льняное техническое. Технические условия» и Унифицированных правил отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (от 21.08.1979 № 2051—79).

Семена подсушивают в темноте до постоянного веса и хранят в тканевых мешочках в сухом, защищенном от света месте при комнатной температуре не более 6 месяцев. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С. Перед анализом образцы семян измельчают.

Пробы масла (помещенные в стеклянные флаконы) хранят в холодильнике в темноте.

9. Выполнение определения

9.1. Семена льна

9.1.1. Экстракция

Пробу семян льна массой 25 г помещают в коническую колбу на 250—300 см³, добавляют 60 см³ смеси ацетонитрил–вода–соляная ки-

слота (160 : 30 : 10, по объему) и помещают на аппарат для встряхивания на 30 мин.

Пробам дают отстояться, затем надосадочную жидкость фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разрежения, создаваемого водоструйным насосом, через двойной фильтр «красная лента». В коническую колбу с пробой вносят новую порцию смеси ацетонитрил-вода-соляная кислота (160 : 30 : 10, по объему) объемом 30 см^3 и повторно экстрагируют на аппарате для встряхивания в течение 15 мин, затем раствор фильтруют на воронке Бюхнера. Фильтр дважды промывают смесью ацетонитрил-вода-соляная кислота (160 : 30 : 10, по объему) порциями по 10 см^3 .

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

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

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

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

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

Водную фазу подкисляют концентрированной соляной кислотой до $\text{pH} = 2$, контролируя его значения по индикаторной бумаге (Осторожно,

вспенивание!), и возвращают в делительную воронку на 250 см³, добавляют 40 см³ дихлорметана, встряхивают в течение 2 мин (Осторожно, необходимо дегазировать смесь, периодически открывая кран воронки в процессе встряхивания!). После полного разделения слоев нижний органический слой фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу на 250 см³. Повторяют экстракцию дважды, используя по 40 см³ дихлорметана.

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

9.2. Масло льна

9.2.1. Экстракция

Образец масла массой 25 г помещают в коническую колбу вместимостью 250—300 см³, растворяют в 50 см³ гексана, переносят в делительную воронку вместимостью 500 см³, добавляют 40 см³ смеси ацетонитрил-вода-соляная кислота (189 : 10 : 1, по объему). Воронку интенсивно встряхивают 2 мин. После полного разделения фаз нижний слой осторожно декантируют через бумажный фильтр, помещенный в конусную воронку, в химический стакан вместимостью 250 см³. Экстракцию повторяют дважды смесью ацетонитрил-вода-соляная кислота (189 : 10 : 1, по объему), порциями по 30 см³.

Объединенный экстракт переносят в круглодонную колбу на 250 см³, упаривают до водного остатка (~ 15—20 см³) на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Водный экстракт переносят в делительную воронку на 250 см³, добавляют 90—100 см³ воды, предварительно ополоснув ею колбу, в которой находится остаток, и подвергают очистке по п. 9.1.2.

9.3. Дериватизация

В колбу с сухим остатком вносят 2 см³ 2 %-го раствора серной кислоты в *n*-бутаноле, плотно закрывают пробкой, укрепляемой фиксатором. Помещают в термостат, нагретый до 100 °С, выдерживают 1 ч. Далее колбу охлаждают до комнатной температуры, вносят 5 см³ гексана и 15—20 см³ дистиллированной воды. Смесь интенсивно встряхивают и выдерживают до полного разделения фаз. С помощью пипетки отбирают верхний гексановый слой, переносят в пробирку с пришлифованной пробкой вместимостью 5—10 см³, анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4.

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

9.4. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый с электронно-захватным детектором.

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

Температура детектора: 320 °С,
испарителя: 230 °С.

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

Газ 1 (азот): давление 125,0 кПа, 34,101 см/с, поток 1,2 см³/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 3; сброс 3,6 см³/мин.

Хроматографируемый объем 2 мм³.

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

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

10. Обработка результатов анализа

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

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

X – содержание МЦПА в пробе, мг/кг;

A – концентрация МЦПА, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика бутилового эфира МЦПА, мкг/см³;

V' – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

m – масса анализируемого образца, г.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

r — значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2,8\sigma_r$.

При невыполнении условия выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

\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 МЦПА в пробе семян и масла льна менее 0,02 мг/кг»**.

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

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание МЦПА в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,1 до 1,0 мкг/см³.

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

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

X — концентрация МЦПА в пробе при контрольном измерении, мкг/см³;

C — известная концентрация градуировочного раствора МЦПА, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см³;

5 — погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 5 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов тиобендазола, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.6.

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

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

Величина добавки C_0 должна удовлетворять условию:

$$C_0 \geq \Delta_{\dots\bar{x}} + \Delta_{\dots\bar{x}'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{\dots\bar{x}}$ ($\pm \Delta_{\dots\bar{x}'}$) — характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой, соответственно) мг/кг, при этом:

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

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_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C_0, \text{ где}$$

\bar{X}' , \bar{X} , C_0 – 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

$$K = \sqrt{\Delta_{\text{н.р.}}^2 + \Delta_{\text{л.р.}}^2}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры (K_k) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R)

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq R, \text{ где} \quad (3)$$

X_1 , X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/кг;

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

14. Разработчики

Ракитский В. Н., Юдина Т. В., Горячева Л. В. (ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора).

**Определение остаточных количеств действующих веществ
пестицидов в зелёной массе, зерне, масле, семенах**

**Сборник методических указаний
по методам контроля
МУК 4.1.2988—12; 4.1.2994—12; 4.1.3002—12**

Редактор Н. В. Кожока
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 31.01.13

Формат 60x88/16

Тираж 200 экз.

Печ. л. 3,0
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