Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пропамокарба гидрохлорида в луке-репке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3096—13

Издание официальное

Москва • 2013

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пропамокарба гидрохлорида в луке-репке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3096—13

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пропамокарба гидрохлорида в луке-репке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—20 с.

ISBN 978—5—7508—1240—0

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

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 30 мая 2013 г. № 1).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 31 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

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

Подписано в печать 17.10.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25
Тираж 200 экз. Заказ 65

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 8(495)952-50-89

© Роспотребнадзор, 2013
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
31 июля 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пропамокарба гидрохлорида в луке-репке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3096—13

Свидетельство о метрологической аттестации от 24.04.2012 № 0118.24.04.12.

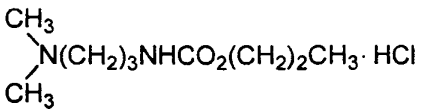
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств пропамокарба гидрохлорида в луке-репке в диапазоне 1,0—10,0 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: пропамокарба гидрохлорид.

Название действующего вещества по ИЮПАК: пропил-3-(диметиламин)пропилкарбамат гидрохлорид.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_9H_{21}ClN_2O_2$.

Молекулярная масса: 224,7.

Агрегатное состояние: кристаллическое, чрезвычайно гигроскопическое вещество.

Цвет, запах: бесцветное вещество без запаха.

Давление паров (при 20 °С): $3{,}85 \times 10^{-2}$ мПа.

Температура плавления: 64,2 °С.

Коэффициент распределения октанол–вода (при pH 7): K_{ow}. $\log P_{ow}$ = = –1,21.

Растворимость в воде (г/дм^3, при 20 °С): более 500.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 20 °С): метанол – 656; хлористый метилен – более 626; ацетон – 560; этилацетат – 4,34; толуол – 0,14; гексан – менее 0,01.

Пропамокарба гидрохлорид стабилен при нормальных условиях хранения, не гидролизуется в водном растворе при различных значениях pH и температуры.

Краткая токсикологическая характеристика

Пропамокарб гидрохлорид относится к мало опасным веществам по острой пероральной (ЛД$_{50}$ для крыс от 2 000 до 2 900 мг/кг) и дермальной (ЛД$_{50}$ для крыс и мышей более 3 000 мг/кг) токсичностям, но к умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности (ЛК$_{50}$ /4 ч/ для крыс более 5 540 мг/м^3 воздуха).

Пропамокарба гидрохлорид нетоксичен для пчел, птиц и диких животных.

Область применения

Пропамокарба гидрохлорид – системный фунгицид с продолжительным защитным действием, рекомендуемый для борьбы с возбудителями пероноспороза, фитофтороза, черной ножки, корневых гнилей овощных (в том числе лука-репки), декоративных культур и табака путем внесения в почву, опрыскивания вегетирующих растений и обработки семян, корней рассады, клубней и клубнелуковиц перед посадкой.

МДУ в импортируемом луке-репке 10 мг/кг.

В России гигиенический норматив не установлен.

1. Погрешность измерений

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 табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

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

Таблица 1

Метрологические параметры для пропамокарба гидрохлорида

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ±δ, % $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %	Норматив оперативного контроля точности, K, мг/кг ($P = 0,95$, $m = 2$)
Лук-репка	1,0—10,0 вкл.	25	4,99	13,87	19,42	$0,30 \cdot X^*$

* X – среднее значение массовой концентрации пропамокарба гидрохлорида в пробе, мг/кг.

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для пропамокарба гидрохлорида

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Полнота извлечения вещества, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Лук-репка	1,0	1,0—10,0	84,84	3,93	1,50

2. Метод измерений

Метод основан на определении пропамокарба гидрохлорида с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием капиллярной колонки и термоионного детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами и на концентрирующих патронах № 1.

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

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность обеспечивается подбором колонки и условий программирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические, класс точности – специальный (I), с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные общего назначения, класс точности – средний (III), с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микрошприц объемом 10 $мм^3$ со шкалой деления 0,1 $мм^3$ и погрешностью измерения вытесняемого объема ± 1 %	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Хроматографическая система, включающая: – хроматограф газовый с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в Паратион-метиле 3×10^{-14} г/$см^3$ и снабженный приспособлениями для капиллярной колонки; – компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хроматограмм в процессе проведения хроматографического анализа, обеспечивающее обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ	
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Пропамокарба гидрохлорид, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 98,0 %	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84

Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости)	ГОСТ 6709—72
Гелий, очищенный	ТУ-51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцово-кислый, чда	ГОСТ 20490—75
Кислота соляная, хч	ГОСТ 857—95
Концентрирующие патроны для твердофазной экстракции с гидрофобным сорбентом с размером частиц 63—200 мкм с привитыми гексадецильными (С16) группами (объем – 1 см^3, масса сорбента – 0,6 г), (патрон № 1)	ТУ 4215-002-05451931—94
Натрия гидроокись, хч	ГОСТ 4328—77
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Эфир диэтиловый, ФС 42-3643-98	

Примечание. Допускается использование реактивов с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Алонж прямой с отводом для вакуума для работы с концентрирующими патронами	ГОСТ 25336—82
Аппарат для встряхивания проб с возвратно-поступательным направлением колебаний, максимальной загрузкой 10 кг, амплитудой колебаний 30 мм и скоростью от 10 до 300 колебаний в минуту	
Банки полипропиленовые с крышками для экстракции вместимостью 250 см^3	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Воронки делительные на 250 см^3	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный вакуумный с ручным подъемником, диагональным конденсором и объемом испарительной колбы от 50 до 3 000 см^3, изменяемой скоростью вращения штока испарителя от 5 до 240 об./мин, водяной баней с антикоррозионным покрытием объемом 5 дм^3 и диапазоном температур от 20 до 100 °С	

Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 $см^3$ и 4 000 $см^3$ ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла, с внутренний диаметром 0,53 мм, длиной 10 м, неподвижной фазой, содержащей 5 % дифенила и 95 % диметилполисилоксана и толщиной пленки 2,65 мкм	
Насос диафрагменный, химически стойкий на 100 %, с мощностью электропривода 245 Вт, предельным вакуумом 100 мбар/абс, избыточным давлением 1 бар и скоростью откачки 34 $дм^3$/мин	
Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—2 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4 000 $см^3$ и приемной конической колбой объемом 1 000 $см^3$	
Фильтры обеззоленные нейтральные, быстро фильтрующие, диаметром 11 см, зольность одного фильтра 0,00072 г	ТУ-6-09-1678—86
Шприц инъекционный однократного применения объемом 10 $см^3$	ГОСТ 24861—91 (ИСО 7886-84)

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 электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 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—90 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать нормы, установленные 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—90.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы контроля при проведении процедуры контроля погрешности анализа.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

• выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка концентрирующих патронов № 1 для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на концентрирующих патронах № 1, установление градуировочной характеристики.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 ч. Затем ацетонитрил сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей.

Ацетонитрил перегоняют при температуре 81,5 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 81,5 °С, отбрасывают.

7.1.2. Очистка ацетона

Ацетон помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцово-кислый калий из расчета 1 г/дм^3.

Ацетон перегоняют при температуре 56,2 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 56,2 °С, отбрасывают.

7.1.3. Приготовление бидистиллированной воды

Дистиллят помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 $см^3$ от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцово-кислый калий из расчета 1 $г/дм^3$ и кипятят в течение 6 ч.

Собирают фракции, отогнанные при температуре 100,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 100,0 °С, отбрасывают.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление рабочих растворов

7.2.1.1. Приготовление 10 н раствора гидроокиси натрия.

Постепенно переносят в мерную колбу на 500 $см^3$ 200 г гидроксида натрия, куда предварительно наливают около 300 $см^3$ дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой).

7.2.1.2. Приготовление 1 М раствора соляной кислоты.

Мерным цилиндром отбирают 82 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и осторожно переносят в мерную колбу на 1 000 $см^3$, куда предварительно наливают около 400 $см^3$ дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой).

7.2.1.3. Приготовление 0,1 М раствора соляной кислоты.

Мерной пипеткой отбирают 8,2 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и осторожно переносят в мерную колбу на 1 000 $см^3$, куда предварительно наливают около 400 $см^3$ дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой).

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.2.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией пропамокарба гидрохлорида 1,0 $мг/см^3$.

Взвешивают 50 мг пропамокарба гидрохлорида в мерной колбе объемом 50 $см^3$. Навеску растворяют в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов, хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Раствор хранится в холодильнике около 120 суток.

7.2.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией пропамокарба гидрохлорида 100,0 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов, установления градуировочной характеристики и внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией пропамокарба гидрохлорида 20,0 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 2 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления стандартных растворов, установления градуировочной характеристики и внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией пропамокарба гидрохлорида 10,0 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 4 используется для приготовления стандартных растворов, установления градуировочной характеристики и внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией пропамокарба гидрохлорида 5,0 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 5 используется для приготовления стандартных растворов, установления градуировочной характеристики и внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией пропамокарба гидрохлорида 2,0 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 6 используется для установления градуировочной характеристики и внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации пропамокарба гидрохлорида в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 20,0; 10,0; 5,0 и 2,0 мкг/см^3.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости площади хроматографического пика (мВ) от концентрации пропамокарба гидрохлорида в растворе (мкг/см^3).

7.4. Подготовка концентрирующих патронов № 1 для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения пропамокарба гидрохлорида на них

7.4.1. Подготовка концентрирующих патронов № 1 для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 см^3/мин.

Патрон № 1 устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц объемом не менее 10 см^3 (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 10 см^3 ацетонитрила, затем 10 см^3 воды. Элюаты отбрасывают.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения пропамокарба гидрохлорида на концентрирующих патронах № 1

Из стандартного раствора пропамокарба гидрохлорида в ацетоне, содержащего 10,0 мкг/см^3, отбирают 1 см^3, помещают в концентратор объемом 100 см^3 и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 10 см^3 воды, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор объемом по 100 см^3, выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

Исходный концентратор обмывают последовательно 10 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1, а затем пятью порциями сме-

си ацетонитрила с 0,1 н водным раствором соляной кислоты в соотношении 1 : 1 объемом 5 $см^3$ каждая, полученные растворы последовательно вносят на патрон. Элюаты после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 $см^3$, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетона и хроматографируют.

Определяют фракции, содержащие пропамокарб гидрохлорида, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюента.

Изучение поведения пропамокарба гидрохлорида на концентрирующих патронах № 1 проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии концентрирующих патронов.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», от 21.08.79 № 2051—79, а также в соответствии с ГОСТ Р 51783—01 «Лук репчатый свежий, реализуемый в розничной торговой сети. ТУ».

Пробы лука хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0—4 °С не более суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильнике при температуре –18 °С до 2 лет.

9. Выполнение определения

9.1. Лук-репка

9.1.1. Экстракция

Образец измельченного растительного материала массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют туда 50 $см^3$ смеси ацетонитрила с 0,1 М водным раствором соляной кислоты в соотношении 8 : 2 и помещают на аппарат для встряхивания проб на 30 мин. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 $см^3$ через фильтр средней плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 50 $см^3$ смеси ацетонитрила с 0,1 н водным раствором соляной кислоты и помещая на 15 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракты фильтруют, объединяют в концентраторе объемом 250 $см^3$ и выпаривают до водного остатка при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К водному остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1, прибавляют 7 $см^3$ 10 н водного раствора гидроокиси натрия, тщательно обмывая стенки концентратора, и переносят смыв в делительную воронку объемом 250 $см^3$. В делительную воронку добавляют 3 г хлористого натрия и встряхивают воронку до полного растворения соли.

Пропамокарба гидрохлорид экстрагируют тремя порциями диэтилового эфира объемом по 50 $см^3$, каждый раз встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (диэтиловый эфир) собирают в концентратор объемом 250 $см^3$ через слой безводного сульфата натрия. Осушитель обмывают 10 $см^3$ диэтилового эфира, объединяют смыв с основным экстрактом и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку пробы на концентрирующих патронах № 1.

9.1.3. Очистка экстракта концентрирующих патронах № 1

Сухой остаток, полученный по п. 9.1.2, растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 10 $см^3$ воды, перемешивают и вносят на заранее подготовленный концентрирующий патрон № 1, элюат отбрасывают. Исходную колбу обмывают 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1, вносят на патрон, элюат отбрасывают. Пропамокарба гидрохлорид элюируют с колонки 25 $см^3$ смеси ацетонитрила с 0,1 М водным раствором соляной кислоты в соотношении 1 : 1, элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 4 $см^3$ ацетона и 1 $мм^3$ раствора вводят в хроматограф.

9.2. Условия хроматографирования

Хроматографическая система, включающая:

– хроматограф газовый с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в Паратион-метиле 3×10^{-14} г/$см^3$ и снабженный приспособлениями для капиллярной колонки;

– компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хроматограмм в процессе проведения хроматографического анализа, обеспечивающее

обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ.

Колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла, с внутренний диаметром 0,53 мм, длиной 10 м, с неподвижной фазой, содержащей 5 % дифенила и 95 % диметилполисилоксана и толщиной пленки 2,65 мкм.

Температура термостата колонки программированная: начальная температура – 100 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки по 25 °С в минуту до 210 °С, выдержка 5 мин.

Продувка детектора после анализа азотом – 40 см^3/мин в течение 3 мин. Нагрев колонки до 260 °С.

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

Газ 1 – гелий (газ-носитель), давление на входе – 7 кПа, давление на выходе – 101,3 кПа, линейная скорость – 26,81 см/с, поток – 2,935 см^3/мин. Мертвое время – 0,62 мин. Регулятор расхода Г1 – РРГ–10.

Газ 2 – гелий (сброс пробы), режим Splitless, расход во время анализа – 10 см^3/мин, деление потока – 1 : 30, начало сброса – 40 с, длительность сброса – 2 мин. Регулятор расхода Г2 – РРГ–11.

Газ 4 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 35 см^3/мин.

Газ 5 – водород, расход во время анализа – 11,0 см^3/мин.

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

Абсолютное время удерживания пропамокарба гидрохлорида: 5,44 ± 2 % мин.

Объем вводимой пробы: 1 мм^3.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2,0—20,0 нг.

10. Обработка результатов

Содержание пропамокарба гидрохлорида в пробах лука-репки рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{S_{пр} \cdot A \cdot V}{100 \cdot S_{ст} \cdot m} \cdot P \text{, где}$$

X – содержание пропамокарба гидрохлорида в пробе, мг/кг;

$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мВ;

$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мВ;

A – концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;

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

m – масса анализируемого образца, г (см^3);

P – содержание пропамокарба гидрохлорида в аналитическом стандарте, %.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предел 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 (табл. 1), при этом $r = 2{,}78 \times \sigma_r$.

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:

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

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

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

«*содержание вещества в пробе менее 1,0 мг/кг*».*

* – 1,0 мг/кг – предел обнаружения.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений, а также контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

Контроль стабильности градуировочной характеристики для пропамокарба гидрохлорида проводят в начале и по окончании каждой серии анализов, а также при смене основных градуировочных растворов:

– № 1 – каждые 4 месяца;

– № 2, 3, 4, 5 и 6 – каждый месяц.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание пропамокарба гидрохлорида в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 2,0 до 20,0 мкг/см^3.

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

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \leq 6{,}99 \text{, где}$$

X – концентрация пропамокарба гидрохлорида контрольного измерения, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора пропамокарба гидрохлорида в ацетоне, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

6,99 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 6,99 %, 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 пропамокарба гидрохлорида, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 7.3.

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

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

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 и 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

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

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 предел воспроизводимости (R):

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

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

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

Приложение 1

Полнота извлечения пропамокарба гидрохлорида из лука-репки (5 повторностей для каждой концентрации, *P* = 0,95)

Среда	Внесено пропамокарба гидрохлорида, мг/кг	Обнаружено пропамокарба гидрохлорида, мг/кг	Полнота определения, %
Лук-репка	1,0	0,8564 ± 0,053	85,6
	2,5	2,0824 ± 0,088	83,3
	5,0	4,2246 ± 0,183	84,5
	10,0	8,5940 ± 0,353	85,9