

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

**Определение остаточных количеств  
Пропаргита в семенах и масле сои  
методом капиллярной газожидкостной  
хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.2384—08**

**Издание официальное**

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

**4.1. Методы контроля. Химические факторы**

**Определение остаточных количеств Пропаргита  
в семенах и масле сои методом капиллярной  
газожидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.2384-08**

## УТВЕРЖДАЮ

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

Г.Г. Онищенко

2 июля 2008 г.

Дата введения: 5 сентября 2008 г.

## 4.1. Методы контроля. Химические факторы

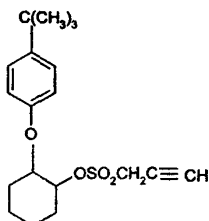
**Определение остаточных количеств пропаргита  
в семенах и масле сои методом капиллярной  
газожидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.2384-08**

Настоящие методические указания устанавливают метод газо-жидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств Пропаргита в семенах и масле сои в диапазоне 0,05 – 0,5 мг/кг.

**Пропаргит**

2-(4-*tert*-Бутилфенокси) циклогексил проп-2-инил сульфит (ИЮПАК).



Эмпирическая формула:  $C_{19}H_{26}O_4S$ .

Молекулярная масса: 350,5.

Агрегатное состояние: жидкость.

Цвет, запах: бесцветная, маслянистая, без запаха.

Давление насыщенного пара при 25°C – 0,04 мПа.

Температура кипения: разрушается при 210°C (атмосферное давление).

Коэффициент распределения в системе октанол/вода при 25 °C:  $K_{ow}$   
 $\log P = 5,70$ .

Растворимость в воде: 0,215 мг/дм<sup>3</sup> при 25°C.

Растворимость в органических растворителях: полностью смешивается с гексаном, дихлорметаном, метанолом и ацетоном.

Гидролитически стабилен, под действием УФ-излучения быстро разрушается. В воде гидролизуется с  $DT_{50}$  – (рН 7) - 66,3 дня при 25°C, 9 дней при 40 °C;  $DT_{50}$  – (рН 9) – 1,1 дня при 25°C, 0,2 дня при 40 °C; при рН = 4 стабилен.

Краткая токсикологическая характеристика: Пропаргит относится к веществам малоопасным по оральной ( $LD_{50}$  для крыс - более 2800 мг/кг) и дермальной ( $LD_{50}$  для кроликов - 4000 мг/кг) токсичности, но к чрезвычайно опасным веществам по ингаляционной ( $LC_{50}$  для крыс (4 часа) более >50 мг/м<sup>3</sup>) токсичности. Сильно раздражает глаза и кожу кроликов. Способствует пролиферации клеток при канцерогенезе.

В России установлен ВМДУ в семенах и масле сои – 0,1 мг/кг.

Область применения препарата:

Пропаргит – несистемный акарицид с преимущественно контактным действием. Оказывает небольшое ингаляционное воздействие. Ингибирует митохондриальную АТФ-азу, что приводит к прекращению роста и нарушению дыхания у клещей.

Рекомендуется для опрыскивания растений против клещей в посадках плодовых, ягодных и цитрусовых культур, на виноградниках, в посевах сои, на плантациях хмеля, а также на декоративных культурах с рекомендуемой нормой расхода 0,8 - 1,8 кг д.в./га.

## 1. Метрологическая характеристика метода

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

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

Таблица 1

## Метрологические параметры для Пропаргита

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 сои	0,1-0,5	25	4,8	13	16
	0,05-0,1	50	5,0	14	17
Масло сои	0,1-0,5	25	5,3	15	19
	0,05-0,1	50	6,1	17	21

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

Таблица 2

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$ , $n = 20$				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение $S$ , %	Доверительный интервал среднего результата, $\pm$ , %
1	2	3	4	5	6
Семена сои	0,05	0,05 – 0,5	84,7	3,2	1,28
Масло сои	0,05	0,05 – 0,5	78,9	4,1	2,31

## 2. Метод измерения

Метод основан на определении Пропаргита методом капиллярной ГЖХ с использованием детектора по захвату электронов или пламенно-фотометрического детектора после экстракции его из матрицы органическим растворителем, очисткой перераспределением между двумя несмешивающимися растворителями и последующей очисткой экстракта на колонках с Флоризилом и при необходимости патронах Диапак нитрил.

Идентификация проводится по времени удерживания. Количественное определение – методом абсолютной калибровки.

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

### **3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы**

#### **3.1. Средства измерений**

Весы аналитические «ОНАУС», Σ 11140.

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

Колбы мерные на 25, 50, 100 см<sup>3</sup>, ГОСТ 1770-74.

Микрошприц на 10 мм<sup>3</sup>, ТУ 2.833.106.

Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 см<sup>3</sup>, ГОСТ 20292-74.

Хроматограф газовый «Кристалл 2000м» с детектором по захвату электронов (ЭЗД) с пределом детектирования по Линдану  $4 \times 10^{-14}$  г/см<sup>3</sup> или пламенно-фотометрическим детектором с пределом детектирования по сере в метафосе  $5 \times 10^{-12}$  г/см<sup>3</sup> и приспособлениями для капиллярной колонки. Номер в Государственном реестре средств измерений № 14516-95.

Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 см<sup>3</sup>, ГОСТ 1770-74.

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

#### **3.2. Реактивы**

Пропаргит, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 96.1 %

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Ацетон, х.ч. ТУ 6-09-3513-86.

Ацетонитрил, ТУ 6-09-3534-87.

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72.

n-Гексан, ч. ТУ 6-09-3375-78.

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

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

Натрия хлорид, х.ч., ГОСТ 4233-77.

Концентрирующие патроны Диапак нитрил, ТУ 4215-002-05451931-94.

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

### **3.3. Вспомогательные устройства и материалы**

Алонж прямой с отводом для вакуума для работы с концентрирующими патронами Диапак.

Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1».

Банки с крышками для экстракции на 250 см<sup>3</sup>, полипропилен, кат. №3120-0250, NALGENE.

Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OLSZTYN UM-4.

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

Воронки делительные на 250 см<sup>3</sup>, ГОСТ 10054-75.

Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней.

Колбы конические плоскодонные на 100 и 250 см<sup>3</sup>, КПШ-100, КПШ-250, ГОСТ 10394-72.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая НР-5, (5% Фенил и 95 % метилсилоксана), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирмы Хьюлетт Паккард.

Концентраторы грушевидные и круглодонные, объемом 100 и 250 см<sup>3</sup>, ГОСТ 10394-75.

Насос диафрагменный FT.19 фирмы KNF Neu Laboport.

Стаканы стеклянные объемом 100-500 см<sup>3</sup>, ГОСТ 25366-80Е.

Установка для перегонки растворителей.

Фильтры бумажные, “красная лента”, ТУ-6-09-1678-86.

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

## **4. Требования безопасности**

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

**4.2.** Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно-допустимые

концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда - по ГОСТ 12.0.004.

## **5. Требования к квалификации операторов**

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

К 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  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  и относительной влажности не более 80%.

- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

## **7. Подготовка к выполнению определений**

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка концентрирующих патронов Диапак для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на патронах, построение калибровочной кривой.

### **7.1. Подготовка органических растворителей**

#### **7.1.1. Очистка ацетонитрила**

Ацетонитрил перегоняют.

#### **7.1.2. Очистка гексана**

Гексан встряхивают с концентрированной серной кислотой, промывают бледно-розовым раствором перманганата калия до тех пор, пока раствор не перестанет обесцвечиваться, затем промывают водой, сушат над безводным хлористым кальцием и перегоняют (А.Гордон, Р.Форд Спутник химика, Москва, 1976 г., с.441).



### 7.1.2. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством перманганата калия (А.Гордон, Р.Форд Спутник химика, Москва, 1976 г., с.438-439).

## 7.2. Приготовление рабочих растворов

### 7.2.1. Приготовление стандартных растворов

0,0100 г Пропаргита (аналитического стандарта) вносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, растворяют навеску в 50 – 60 см<sup>3</sup> гексана и затем доводят объем до метки гексаном (стандартный раствор № 1, концентрация 100 мкг/см<sup>3</sup>). Раствор хранится в холодильнике.

Методом последовательного разбавления исходного раствора № 1 гексаном готовят стандартный раствор № 2 с концентрацией 10,0 мкг/см<sup>3</sup>.

Из раствора № 2 готовят рабочие растворы Пропаргита в гексане с концентрацией 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 мкг/см<sup>3</sup> для построения калибровочного графика и для внесения в образцы, которые могут храниться в холодильнике не более 10 суток.

### 7.2.2. Приготовление элюирующей смеси для работы на колонках с Флоризилом и патронами Диапак-нитрил

1. В мерную колбу на 100 см<sup>3</sup> наливают около 50 см<sup>3</sup> ацетона, добавляют 0,1 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты и доводят объем в колбе до метки ацетоном, и хорошо перемешивают.

2. В колбу на 250 см<sup>3</sup> наливают 100 см<sup>3</sup> гексана и 10 см<sup>3</sup> подкисленного ацетона (по п. 1). Смесь хорошо перемешивают.

## 7.3. Построение градуировочного графика

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Пропаргита в растворе (мкг/см<sup>3</sup>), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; мкг/см<sup>3</sup> (ЭЗД) и 1,0; 5,0; 10; 20,0 мкг/см<sup>3</sup> (ПФД).

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм<sup>3</sup> (ЭЗД) или 3 мм<sup>3</sup> (ПФД) каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

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

#### **7.4 Подготовка колонки, заполненной Флоризилом, для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Пропаргита**

##### *7.4.1. Подготовка колонки с Флоризилом*

В носик пластиковой хроматографической колонки (высота 15 см, диаметр 1,5 см) помещают стекловату и заполняют колонку 5 г Флоризила, уплотняя его периодическим постукиванием по колонке. На слой Флоризила насыпают слой безводного сернокислого натрия толщиной 1 см.

Колонку промывают  $10 \text{ см}^3$  ацетона,  $15 \text{ см}^3$  гексана и просушивают.

##### *7.4.2. Проверка хроматографического поведения Пропаргита на колонках с Флоризилом*

При поступлении новой партии Флоризила проводят изучение поведения Пропаргита на колонке. В концентратор вносят  $1 \text{ см}^3$  стандартного раствора Пропаргита в гексане с концентрацией  $1 \text{ мкг}/\text{см}^3$  и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе. Добавляют  $5 \text{ см}^3$  гексана, растворяют содержимое концентратора и наносят на колонку, подготовленную, как описано в пункте 7.4.1.

В концентратор добавляют  $5 \text{ см}^3$  гексана, ополаскивают стенки и снова наносят на колонку. Затем промывают колонку  $5 \text{ см}^3$  гексана, смесь гексан-ацетон в соотношении 9:1 и весь элюат отбрасывают. Пропаргит элюируют с колонки последовательно 2-мя порциями элюирующей смеси (п. 7.2.2.) по  $5 \text{ см}^3$  каждая. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают досуха при температуре водяной бани не выше  $25\text{-}30^\circ\text{C}$ .

Сухой остаток каждой фракции растворяют в  $1 \text{ см}^3$  гексана и  $1 \text{ мм}^3$  (ЭЗД) или  $3 \text{ мм}^3$  (ПФД) пробы вводят в хроматограф.

Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый объем элюэнта.

## 7.5. Подготовка концентрирующего патрона Диапак-нитрил для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Пропаргита

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

### 7.5.1. Подготовка концентрирующего патрона Диапак-нитрил

Патрон Диапак-нитрил устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 см<sup>3</sup> (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 5 см<sup>3</sup> ацетона, затем 10 см<sup>3</sup> гексана. Элюат отбрасывают. Патрон сушат под вакуумом 1 – 2 мин.

### 7.5.2. Проверка хроматографического поведения Пропаргита на концентрирующем патроне Диапак-нитрил

В концентратор вносят 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора Пропаргита в гексане с концентрацией 1 мкг/см<sup>3</sup> и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе. Добавляют 5 см<sup>3</sup> гексана, растворяют содержимое концентратора. Затем этот объем пропускают с помощью медицинского шприца через предварительно подготовленный в соответствии с п.7.5.1. патрон Диапак-нитрил со скоростью 1-2 капли в секунду. Элюат собирают.

Пропаргит элюируют с колонки последовательно 2-мя порциями элюирующей смеси (п. 7.2.2.) по 5 см<sup>3</sup> каждая (первой порцией омывают концентратор). Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают досуха при температуре водяной бани не выше 25-30<sup>0</sup>С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 1 см<sup>3</sup> гексана и 1 мм<sup>3</sup> (для ЭЗД) пробы вводят в хроматограф (при анализе на ЭЗД).

Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смыывания с колонки и необходимый объем элюэнта.

## 8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколи-

честв пестицидов», № 2051-79 от 21.08.79 г., а также в соответствии с ГОСТ 10852-86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 17109-88 «Соя. Требования при заготовках и поставках» и ГОСТ 7825-96 «Масло соевое. ТУ».

Пробы семян сои, доведенных до стандартной влажности, хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов. Перед анализом семена сои размалывают на лабораторной мельнице.

Пробы масла хранят в герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 0 - 4° С не более 30 дней.

Для исследовательских целей допускается получение масла в лаборатории из проб семян методом экстракции горячим растворителем при температуре не выше 40° С.

## 9. Проведение определений

### 9.1. Семена сои

#### *9.1.1 Экстракция и очистка экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися растворителями*

Навеску измельченных семян сои массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции, заливают смесью ацетона и гексана в соотношении 1 к 7 (далее смесь для экстракции) объемом 75 см<sup>3</sup> и ставят на 30 мин на встряхиватель. Далее банку переносят в ультразвуковую ванну на 10 мин. Экстракт фильтруют в концентратор через фильтр «красная лента».

Экстракцию повторяют еще дважды смесью для экстракции порциями по 50 см<sup>3</sup>, встряхивая образец по 15 мин и помещая в ультразвуковую ванну на 5 мин.

Объединенные порции экстракта выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35°С.

Далее масляный остаток в колбе переносят ацетонитрилом в делительную воронку тремя порциями по 20 см<sup>3</sup>, и промывают ацетонитрильный экстракт тремя порциями гексана по 40 см<sup>3</sup>. Очищенный ацетонитрильный экстракт собирают в концентратор и упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35°С.

В чистую делительную воронку пробу переносят тремя порциями ацетонитрила по 3 см<sup>3</sup>, и добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, предварительно омыв ей концентратор. Пропаргит переэкстрагируют в гексан тремя порциями по 40 см<sup>3</sup> каждая. Гексан собирают в концентра-

тор, пропуская его через слой безводного сернистого натрия. Водную фазу отбрасывают. Объединенный гексановый экстракт выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 35°C.

### *9.1.2. Очистка пробы на колонках с Флоризилом*

К сухому остатку в концентраторе, полученному после упаривания гексанового экстракта добавляют 5 мл гексана. Содержимое колбы интенсивно перемешивают, и полученный раствор наносят на подготовленную колонку согласно пункту 7.4.1. В концентратор добавляют 5 см<sup>3</sup> гексана, ополаскивают стенки и снова наносят на колонку. Затем промывают колонку последовательно 5 см<sup>3</sup> гексана, 5 см<sup>3</sup> смеси гексан-ацетон в соотношении 9:1 и весь элюат отбрасывают.

Пропаргит элюируют с колонки в чистый концентратор 10 см<sup>3</sup> элюирующей смеси (п.7.2.2.). Растворитель выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не более 35°C досуха.

Если такой очистки окажется недостаточно, то пробу очищают на патроне Диапак-нитрил.

### *9.1.3. Очистка пробы на концентрирующем патроне Диапак-нитрил*

Сухой остаток в концентраторе, полученный после упаривания элюата с колонки с Флоризилом, растворяют в 5 см<sup>3</sup> гексана. Содержимое колбы наносят на подготовленный согласно п. 7.5.1 патрон Диапак-нитрил. Элюат с патрона отбрасывают.

В концентратор добавляют 5–10 см<sup>3</sup> элюирующей смеси (точный объем элюирующей смеси определяют по п.7.5.2.), ополаскивают стенки и наносят на патрон. Собранный в чистый концентратор элюат выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не более 35°C досуха.

## **9.2. Масло сои**

Образец масла сои массой 10 г помещают в химический стакан объемом 100 см<sup>3</sup>, прибавляют 30 см<sup>3</sup> ацетонитрила, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и переносят в сухую делительную воронку объемом 500 см<sup>3</sup>. Затем химический стакан обмывают двумя порциями ацетонитрила объемом по 30 см<sup>3</sup> и объединяют с раствором в делительной воронке. В воронку с ацетонитрильной суспензией масла приливают 40 см<sup>3</sup> гексана, предварительно обмыв им стаканчик, и осто-

рожно встряхивают воронку в течение 1 мин. После разделения слоев в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой собирают в коническую колбу объемом 250 см<sup>3</sup>, а гексан отбрасывают. Повторяют операцию еще дважды, используя также по 40 см<sup>3</sup> гексана.

Ацетонитрильный экстракт собирают в концентратор и упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не более 35°C досуха.

Затем пробу переносят в чистую делительную воронку тремя порциями ацетонитрила по 3 см<sup>3</sup>, и добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, предварительно омыв ей концентратор. Пропаргит перекстрэгируют в гексан тремя порциями по 40 см<sup>3</sup> каждая. Гексан собирают в концентратор, пропуская его через слой безводного серноокислого натрия. Водную фазу отбрасывают. Объединенный гексановый экстракт выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 35°C.

Далее пробу очищают на хроматографических колонках с Флоризилом и на патроне Диапак-нитрил, как описано в пунктах 9.1.2 и 9.1.3.

### *9.3. Условия хроматографирования*

Высокоэффективный газовый хроматограф «Кристалл 2000м» с детектором по захвату электронов (ЭЗД) с пределом детектирования по Линдану  $4 \times 10^{-14}$  г/см<sup>3</sup> и приспособлениями для капиллярной колонки.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая НР-5, (5 % фенил-95 % метилсилоксана), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура детектора – 320°C, испарителя – 250°C, программированный нагрев колонки со 160°C (выдержка 1 минута) по 10 град/мин до 220°C, с 220°C по 15 град/мин до 250°C.

Газ 1: тип регулятора расхода газа РРГ 11, режим нормальный, скорость 20 см/с, давление 89,45 кПа.

Газ 2 (гелий) – сброс 1:10, расход 0,5 см<sup>3</sup>/мин.

Газ 3 (азот, поддув детектора) – 45 см<sup>3</sup>/мин.

Продувка: температура колонки 270°C, Газ 2 - 60 см<sup>3</sup>/мин, Газ 3 - 60 см<sup>3</sup>/мин, время 5 минут.

Абсолютное время удерживания Пропаргита - 12 мин 53 сек. ± 2%.

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

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

Образцы, дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией Пропаргита  $5,0 \text{ мкг/см}^3$ , соответственно разбавляют.

Количественное определение Пропаргита проводят по методу абсолютной калибровки посредством сравнения с хроматограммами стандартных растворов Пропаргита с концентрацией  $0,5 - 5,0 \text{ мкг/см}^3$ .

**Альтернативные условия.** Высокоэффективный газовый хроматограф «Кристалл 2000м» с пламенно-фотометрическим детектором с пределом детектирования по сере в метафосе  $5 \times 10^{-12} \text{ г/см}^3$  и приспособлениями для капиллярной колонки.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая НР-1, (100 % метилсилоксана), длина 7,5 м, внутренний диаметр 0,543 мм.

Температура детектора –  $240^\circ\text{C}$ , испарителя –  $230^\circ\text{C}$ , программируемый нагрев колонки со  $190^\circ\text{C}$  по  $10 \text{ град/мин}$  до  $220^\circ\text{C}$ , с  $220^\circ\text{C}$  по  $25 \text{ град/мин}$  до  $275^\circ\text{C}$ .

Газ 1(азот): тип регулятора расхода газа РРГ 11, режим нормальный, скорость  $66 \text{ см/с}$ , давление  $15,0 \text{ кПа}$ .

Газ 2 (азот) – деление потока 1:1, расход  $9,6 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

Абсолютное время удерживания Пропаргита -  $5 \text{ мин } 50 \text{ сек. } \pm 2\%$ .

Объем вводимой пробы –  $3 \text{ мм}^3$

Линейность детектирования сохраняется в пределах –  $3,0 - 30,0 \text{ нг}$ .

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

Образцы, дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией Пропаргита  $10,0 \text{ мкг/см}^3$ , соответственно разбавляют.

Количественное определение Пропаргита проводят по методу абсолютной калибровки посредством сравнения с хроматограммами стандартных растворов Пропаргита с концентрацией  $1,0 - 10,0 \text{ мкг/см}^3$ .

## 10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программа сбора и обработки хроматографической информации «Хроматэк Аналитик», версия 1.20.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание Пропаргита рассчитывают по формуле:

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

где X - содержание Пропаргита в пробе, мг/кг;

С<sub>ст</sub> - высота (площадь) пика стандарта, мм;  
С<sub>пр</sub> - высота (площадь) пика образца, мм;  
А - концентрация стандартного раствора, мкг/см<sup>3</sup>;  
V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;  
m - масса анализируемого образца, г;  
P - содержание Пропаргита в аналитическом стандарте, %.

### 11. Контроль погрешности измерений

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

#### Проверка приемлемости результатов параллельных определений:

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

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

где X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> - результаты параллельных определений, мг/кг;  
r - значение предела повторяемости (таблица 1), при этом r = 2.8 σ<sub>r</sub>.

#### При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела

повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

### 12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

(X ± Δ) мг/кг при вероятности P = 0.95,

где X̄ - среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

Δ = δ \* X / 100,

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



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

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

\* - 0.05 мг/кг - предел обнаружения.

### 13. Контроль качества результатов измерений

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

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

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

Величина добавки  $C_d$  должна удовлетворять условию:

$$C_d = \Delta_{\bar{x}, \bar{x}'} + \Delta_{\bar{x}, \bar{x}'},$$

где,  $\pm \Delta_{\bar{x}, \bar{x}'}$  ( $\pm \Delta_{\bar{x}, \bar{x}'}$ ) – 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:

$$\Delta_{\bar{x}} = \pm 0,84 \Delta,$$

где  $\Delta$  - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta \cdot \bar{X} / 100,$$

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

Результат контроля процедуры  $K_K$  рассчитывают по формуле:

$$K_K = \bar{X}' - \bar{X} - C_d,$$

где  $\bar{X}'$ ;  $\bar{X}$ ,  $C_d$  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:

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{x}, \bar{x}}^2 + \Delta_{\bar{x}, \bar{x}}^2}$$

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

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

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

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

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

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

#### 14. Разработчики

Калинин В.А., профессор; Калинин А.В., мл. н. сотр.; Разумихин М.В., н. сотр.; Третьякова О.А., инженер.

Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева. Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон (495) 976-37-68, факс (495) 976-43-26.

ББК 51.21  
О-60

О-60 **Определение остаточных количеств Пропаргита в семенах и масле сои методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Методические указания.** - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 18 с.

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА имени К.А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» (Калинин В.А., Калинин А.В., Третьякова О.А., Разумихин М.В.)

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно – эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 3 апреля 2008 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 « 2» июля 2008 г.

4. Введены в действие с 5 сентября 2008 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16

Печ. л. 1,25.

Тираж 200 экз.

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

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

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