

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств  
метомила в капусте, луке, томатах и  
томатном соке методом капиллярной  
газожидкостной хроматографии**

Методические указания  
МУК 4.1.3097—13

Издание официальное

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

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

**Определение остаточных количеств метомила  
в капусте, луке, томатах и томатном соке  
методом капиллярной газожидкостной  
хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.3097—13**

ББК 51.23

О60

О60 **Определение остаточных количеств метомила в капусте, луке, томатах и томатном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.**—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—20 с.

ISBN 978—5—7508—1234—9

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 18.10.13

Формат 60x88/16

Тираж 200 экз.

Печ. л. 1,25  
Заказ 66

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 метомила в капусте,  
луке, томатах и томатном соке методом капиллярной  
газожидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.3097—13**

Свидетельство о метрологической аттестации от 24.04.2012  
№ 0116.24.04.12.

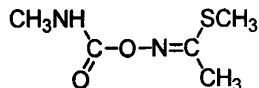
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств метомила в капусте, луке, томатах и томатном соке в диапазоне 0,025—0,25 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: метомил.

Название действующего вещества по ИЮПАК: S-метил N-[[[(метил-амино)карбонил]окси]этанимидотиоат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

Молекулярная масса: 162,2.

Агрегатное состояние: кристаллическое вещество.

Цвет, запах: белое вещество со слабым запахом серы.

Давление паров (при 25 °С): 0,72 мПа.

Температура плавления: 78—79 °С.

Коэффициент распределения октанол–вода:  $K_{ow} \log P_{ow} = 0,093$ .

Растворимость в воде (г/дм<sup>3</sup>, при 25 °С): 57,9.

Растворимость в органических растворителях (г/дм<sup>3</sup>, при 25 °С): метанол – 1 000; ацетон – 730; этанол – 420; изопропанол – 220; толуол – 30.

Метомил стабилен в воде в течение 30 дней (при pH 5 и 7 и 25 °С); ДТ<sub>50</sub> около 30 дней (при pH 9 и 25 °С). Термо- и фотостабилен.

#### *Краткая токсикологическая характеристика*

Метомил относится к веществам чрезвычайно опасным по острой оральной (ЛД<sub>50</sub> для крыс – 34 мг/кг), умеренно опасным по дермальной (ЛД<sub>50</sub> для кроликов более 2 000 мг/кг) токсичностям и чрезвычайно опасным веществам по ингаляционной токсичности (ЛК<sub>50</sub> /4 ч/ для крыс 300 мг/м<sup>3</sup> воздуха).

#### *Область применения*

Метомил – инсектицид и акарицид из группы карбаматов, ингибитор холинэстеразы желудочно-кишечного действия.

Применяется в России в качестве инсектицида широкого спектра действия для борьбы с вредителями плодовых и citrusовых культур, винограда, хлопчатника, кукурузы, риса, табака, овощных культур при норме расхода 1—2 л/га по препарату.

В России гигиенические нормативы не установлены.

### **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 метомила

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности) $\pm \delta$ , % $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторности, $\sigma_p$ , %	Предел повторяемости, $r$ , %	Предел воспроизводимости, $R$ , %	Норматив оперативного контроля точности, $K$ , мг/кг ( $P = 0,95$ , $m = 2$ )
Капуста	0,025—0,05 вкл.	50	5,67	15,75	22,06	$0,59 \cdot X^*$
	0,1—0,25 вкл.	25	4,06	11,29	15,80	$0,30 \cdot X^*$
Лук	0,025—0,05 вкл.	50	4,57	12,70	17,79	$0,59 \cdot X^*$
	0,1—0,25 вкл.	25	5,19	14,43	20,21	$0,30 \cdot X^*$
Томаты	0,025—0,05 вкл.	50	4,95	13,76	19,27	$0,59 \cdot X^*$
	0,1—0,25 вкл.	25	5,00	13,90	19,46	$0,30 \cdot X^*$
Томатный сок	0,025—0,05 вкл.	50	5,15	14,32	20,04	$0,59 \cdot X^*$
	0,1—0,25 вкл.	25	5,28	14,66	20,53	$0,30 \cdot X^*$

\*  $X$  — среднее значение массовой концентрации метомила в пробе, мг/кг.

Таблица 2

## Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для метомила

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, $\pm$ , %
Капуста	0,025	0,025—0,25	83,42	4,28	1,60
Лук	0,025	0,025—0,25	83,54	3,91	1,46
Томаты	0,025	0,025—0,25	83,27	4,42	1,79
Томатный сок	0,025	0,025—0,25	83,82	4,86	1,80

## 2. Метод измерений

Метод основан на определении метомила 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 колонках с флоризилом.

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 $\pm 0,038$ г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770—74
Микрошприц объемом 10 мм <sup>3</sup> со шкалой деления 0,1 мм <sup>3</sup> и погрешностью измерения вытесняемого объема $\pm 1$ %	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29227—91
Хроматографическая система, включающая: – хроматограф газовый с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в Паратион-метиле $3 \times 10^{-14}$ г/см <sup>3</sup> 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 <sup>3</sup>	ГОСТ 1770—74

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

### 3.2. Реактивы

Метомил, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,6 %	
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	ГОСТ 6709—72
Гелий, очищенный	ТУ-51-940—80
п-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцово-кислый, чда	ГОСТ 20490—75
Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Флоризил (магния силикат, 99 %) для колоночной хроматографии, зернение 60/100 меш.	

**Примечание.** Допускается использование реактивов с аналогичными или лучшими характеристиками.

### 3.3. Вспомогательные устройства и материалы

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 <sup>3</sup>	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Воронки делительные на 250 см <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup> , изменяемой скоростью вращения штока испарителя от 5 до 240 об./мин, водяной баней с антикоррозионным покрытием объемом 5 дм <sup>3</sup> и диапазоном температур от 20 до 100 °С	



Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 см <sup>3</sup> , и 4 000 см <sup>3</sup> ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла, с внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, неподвижной фазой, содержащей 5 % дифенила и 95 % диметилполисилоксана и толщиной пленки 0,25 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 <sup>3</sup> /мин	
Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—2 000 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4 000 см <sup>3</sup> и приемной конической колбой объемом 1 000 см <sup>3</sup>	
Фильтры обеззоленные нейтральные, быстро фильтрующие, диаметром 11 см, зольность одного фильтра 0,00072 г	ТУ-6-09-1678—86

**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 ( $20 \pm 5$ ) °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 колонок с флоризилом для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках с флоризилом, 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<sup>3</sup>. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 ч. Затем ацетонитрил сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцово-кислый калий из расчета 1 г/дм<sup>3</sup>.

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<sup>3</sup> от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцово-кислый калий из расчета 1 г/дм<sup>3</sup> 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.

### 7.1.4. *Очистка хлористого метилена*

Хлористый метилен промывают равным объемом 5 %-го раствора натрия углекислого (безводного), осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм<sup>3</sup>. Выдерживают его над осушителем в течение 12—24 ч. Затем хлористый метилен сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см<sup>3</sup> аппарата для перегонки растворителей. Хлористый метилен перегоняют при температуре 40,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 40,0 °С, отбрасывают.

## 7.2. *Приготовление растворов для проведения анализа*

### 7.2.1. *Приготовление рабочих растворов*

#### 7.2.1.1. *Приготовление 2 %-го раствора сульфата натрия.*

В мерную колбу на 1 000 см<sup>3</sup> переносят 20 г гидрокарбоната натрия, добавляют 200—300 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения и доводят водой объем в колбе до метки.

### 7.2.2. *Приготовление градуировочных растворов*

7.2.2.1. *Стандартный раствор № 1 с концентрацией метомила 1,0 мг/см<sup>3</sup>.*

Взвешивают 50 мг метомила в мерной колбе объемом 50 см<sup>3</sup>. 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 метомила 10,0 мкг/см<sup>3</sup>.*

Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 см<sup>3</sup>, помещают в мерную колбу объемом 100 см<sup>3</sup> 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 метомила 5,0 мкг/см<sup>3</sup>.*

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 5 см<sup>3</sup>, помещают в мерную колбу объемом 10 см<sup>3</sup> 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 7 суток.

*7.2.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией метомила 2,5 мкг/см<sup>3</sup>.*

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см<sup>3</sup>, помещают в мерную колбу объемом 10 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 4 используется для установления градуировочной характеристики и внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 7 суток.

*7.2.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией метомила 1,0 мкг/см<sup>3</sup>.*

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см<sup>3</sup>, помещают в мерную колбу объемом 10 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики и внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 7 суток.

*7.2.2.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией метомила 0,5 мкг/см<sup>3</sup>.*

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 1 см<sup>3</sup>, помещают в мерную колбу объемом 10 см<sup>3</sup> 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 7 суток.

### **7.3. Установление градуировочной характеристики**

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

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм<sup>3</sup> каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости площади хроматографического пика (мВ) от концентрации метомила в растворе (мкг/см<sup>3</sup>).

#### **7.4. Подготовка колонки с флоризилом для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения метомила на ней**

##### **7.4.1. Подготовка колонки с флоризилом для очистки экстракта**

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 4 г флоризила с зернением 60/100 меш. и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. На слой флоризила наносят слой безводного серно-кислого натрия толщиной 1 см.

Непосредственно перед использованием колонку промывают 15 см<sup>3</sup> ацетона, тщательно отжимают, затем вновь промывают 15 см<sup>3</sup> гексана.

##### **7.4.2. Проверка хроматографического поведения метомила на колонке с флоризилом**

В концентратор объемом 100 см<sup>3</sup> вносят 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора метомила в ацетоне с концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup> и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см<sup>3</sup> ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, добавляют 4 см<sup>3</sup> гексана, перемешивают и наносят на подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С. Исходную колбу обмывают 10 см<sup>3</sup> смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1, вносят на колонку. Затем колонку последовательно промывают пятью порциями смеси гексана с ацетоном в соотношении 1 : 2 объемом 5 см<sup>3</sup> каждая. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 1 см<sup>3</sup> ацетона и 1 мм<sup>3</sup> пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие метомил, полноту смывания с колонки и необходимый объем элюата.

Изучение поведения метомила на колонке проводят каждый раз при обработке методики или поступлении новой партии флоризила.

## **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 микроколи-

ществ пестицидов», от 21.08.79 № 2051—79, а также в соответствии с ГОСТ Р 51810—01 «Томаты свежие, реализуемые в розничной торговой сети», ГОСТ Р 52183—03 «Консервы. Соки овощные, Сок томатный, ТУ», ГОСТ Р 51783—01 «Лук репчатый свежий, реализуемый в розничной торговой сети. ТУ», ГОСТ Р 51809—01 «Капуста белокочанная свежая, реализуемая в розничной торговой сети», ГОСТ 1724—85 «Капуста белокочанная свежая, заготавливаемая и поставляемая. ТУ».

Пробы томатов, лука и капусты 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.

Пробы томатного сока хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более 10 суток.

## 9. Выполнение определения

### 9.1. Капуста, лук и томаты

#### 9.1.1. Экстракция и очистка полученного экстракта

Образец измельченного растительного материала массой 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см<sup>3</sup>, прибавляют туда 50 см<sup>3</sup> ацетонитрила и помещают на аппарат для встряхивания проб на 30 мин. Экстракт фильтруют в делительную воронку объемом 250 см<sup>3</sup> через фильтр средней плотности. Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 50 см<sup>3</sup> ацетонитрила и помещая на 15 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракты фильтруют и объединяют в делительной воронке объемом 250 см<sup>3</sup>.

К ацетонитрильному экстракту прибавляют 30 см<sup>3</sup> гексана и встряхивают делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) отбрасывают, а нижний слой (ацетонитрил) возвращают в делительную воронку и повторяют процедуру еще раз, используя 30 см<sup>3</sup> гексана. Нижний ацетонитрильный слой собирают в концентратор объемом 250 см<sup>3</sup>, пропуская его через слой безводного сульфата натрия, 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 50 см<sup>3</sup> 2 %-го раствора сульфата натрия, тщательно обмывая стенки концентратора, и переносят смыв в делительную воронку объе-

мом 250 см<sup>3</sup>. Затем концентратор обмывают еще 50 см<sup>3</sup> 2%-го раствора сульфата натрия, и все смывы объединяют в делительной воронке.

Метомил экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 50 см<sup>3</sup>, каждый раз встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлористый метилен) собирают в концентратор объемом 250 см<sup>3</sup> через слой безводного сульфата натрия. Осушитель обмывают 10 см<sup>3</sup> хлористого метилена, объединяют смыв с основным экстрактом и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку пробы на колонках с флоризилом.

#### *9.1.3. Очистка экстракта на колонке с флоризилом*

Сухой остаток, полученный по п. 9.1.2, растворяют в 1 см<sup>3</sup> ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, добавляют 4 см<sup>3</sup> гексана, перемешивают и вносят на подготовленную колонку. Колонку промывают сначала 10 см<sup>3</sup> смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1, а затем 5 см<sup>3</sup> смеси гексана с ацетоном в соотношении 1 : 2, элюаты отбрасывают. Метомил элюируют с колонки 20 см<sup>3</sup> смеси гексана с ацетоном в соотношении 1 : 2, элюат собирают в концентратор объемом 100 см<sup>3</sup> и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 1 см<sup>3</sup> ацетона и 1 мм<sup>3</sup> раствора вводят в хроматограф.

## **9.2. Томатный сок**

### *9.2.1. Экстракция*

Навеску томатного сока массой 20 г помещают в делительную воронку объемом 250 см<sup>3</sup>, добавляют 20 см<sup>3</sup> насыщенного раствора хлорида натрия, перемешивают содержимое воронки, приливают 50 см<sup>3</sup> ацетонитрила и встряхивают содержимое воронки в течение двух минут. После разделения фаз нижний слой сливают в стакан объемом 100 см<sup>3</sup>, а ацетонитрил пропускают через безводный сульфат натрия и собирают в концентратор объемом 250 см<sup>3</sup>. Водно-солевую фазу из стакана возвращают в делительную воронку и повторяют экстракцию метомила в ацетонитрил еще 2 раза, используя каждый раз по 50 см<sup>3</sup> ацетонитрила и встряхивая смесь в течение двух минут. Объединенный ацетонитрильный экстракт выпаривают до водного остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по схеме, указанной в пп. 9.1.2 и 9.1.3.

Сухой остаток растворяют в 1 см<sup>3</sup> ацетона и 1 мм<sup>3</sup> раствора вводят в хроматограф.

### 9.3. Условия хроматографирования

Хроматографическая система, включающая:

– хроматограф газовый с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в паратион-метиле  $3 \times 10^{-14}$  г/см<sup>3</sup> 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 внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, неподвижной фазой, содержащей 5 % дифенила и 95 % диметилполисилоксана и толщиной пленки 0,25 мкм.

Температура термостата колонки программируемая: начальная температура – 80 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки по 20 °С в минуту до 150 °С, выдержка 5 мин.

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

Регулятор расхода гелия – РРГ-11.

Газ 1 – гелий (газ-носитель), давление на входе – 110 кПа, линейная скорость – 31,188 см/с, давление на выходе – 101,3 кПа, поток через колонку – 1,246 см<sup>3</sup>/мин, мертвое время – 1,60 мин.

Газ 2 – гелий (сброс пробы), режим – сплитлесс, расход во время анализа – 20 см<sup>3</sup>/мин, деление потока – 1 : 30, начало сброса – 30 с, длительность сброса – 2 мин.

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

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

Газ 6 – воздух, расход – 200 см<sup>3</sup>/мин.

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

Объем вводимой пробы: 1 мм<sup>3</sup>.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 0,5–5,0 нг.



## 10. Обработка результатов

Содержание метои́ла в пробах капусты, лука, томатов и томатного сока рассчитывают по формуле:

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

- $X$  – содержание метои́ла в пробе, мг/кг;  
 $S_{cm}$  – высота (площадь) пика стандарта, мВ;  
 $S_{np}$  – высота (площадь) пика образца, мВ;  
 $A$  – концентрация стандартного раствора, мкг/см<sup>3</sup>;  
 $V$  – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;  
 $m$  – масса анализируемого образца, г (см<sup>3</sup>);  
 $P$  – содержание метои́ла 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:

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

- $X_1, X_2$  – результаты параллельных определений, мг/кг;  
 $r$  – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом  $r = 2,8 \times \sigma_r$ .  
 При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

## 12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

$\bar{X}$  – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

$\Delta$  – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

$\delta$  – 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 0,025 мг/кг».\**

\* – 0,025 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 метомила проводят в начале и по окончании каждой серии анализов, а также при смене основных градуировочных растворов:

- № 1 – каждые 4 месяца;
- № 2 – каждый месяц;
- № 3, 4, 5 и 6 – каждые 7 дней.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание метомила в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,5 до 5 мкг/см<sup>3</sup>.

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

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \leq 6,62, \text{ где}$$

$X$  – концентрация метомила контрольного измерения, мкг/см<sup>3</sup>;

$C$  – известная концентрация градуировочного раствора метомила в ацетоне, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см<sup>3</sup>;

6,62 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения ( $A$ ) превышает 6,62 %, 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 ме-

томила, 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  $C_D$  должна удовлетворять условию:

$$C_D = \Delta_{n,\bar{X}} + \Delta_{n,\bar{X}'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{n,\bar{X}}$  ( $\pm \Delta_{n,\bar{X}'}$ ) – 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:

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

$\Delta$  – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

Результат контроля процедуры  $K_K$  рассчитывают по формуле:

$$K_K = \bar{X}' - \bar{X} - C_D, \text{ где}$$

$\bar{X}'$ ,  $\bar{X}$ ,  $C_D$  – 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:

$$K = \sqrt{\Delta_{n,\bar{X}'}^2 + \Delta_{n,\bar{X}}^2}$$

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 предел 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 в двух разных лабораториях, мг/кг;

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

**Полнота извлечения метомила из капусты, лука,  
томатов и томатного сока  
(5 повторностей для каждой концентрации,  $P = 0,95$ )**

Среда	Внесено метомила, мг/кг	Обнаружено метомила, мг/кг	Полнота определения, %
Капуста	0,25	0,2065 ± 0,010	82,6
	0,125	0,1038 ± 0,005	83,0
	0,05	0,0424 ± 0,002	84,8
	0,025	0,0208 ± 0,001	83,2
Лук	0,25	0,2072 ± 0,013	82,9
	0,125	0,1056 ± 0,005	84,5
	0,05	0,0417 ± 0,001	83,4
	0,025	0,0209 ± 0,001	83,6
Томаты	0,25	0,2154 ± 0,013	86,1
	0,125	0,1020 ± 0,003	81,6
	0,05	0,0421 ± 0,003	84,1
	0,025	0,0203 ± 0,001	81,2
Томатный сок	0,25	0,2101 ± 0,0014	84,0
	0,125	0,1057 ± 0,006	84,6
	0,05	0,0421 ± 0,003	84,2
	0,025	0,0206 ± 0,001	82,4