

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств  
метомила в воде, почве, яблоках,  
винограде, яблочном и виноградном соках  
методом газожидкостной хроматографии**

Методические указания  
МУК 4.1.2337—08

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 воде, почве, яблоках, винограде,  
яблочном и виноградном соках методом  
газожидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.2337–08**

ББК 51.21

О-60

О-60 **Определение** остаточных количеств метомила в воде, почве, яблоках, винограде, яблочном и виноградном соках методом газожидкостной хроматографии. Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 18 с.

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

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно – эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия населения (протокол от 6 декабря 2007 г. № 3).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия населения, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 15 февраля 2008 г.

4. Введены в действие с 10 апреля 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

УТВЕРЖДАЮ

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

Г.Г. Онищенко

15 февраля 2008 г.

Дата введения: 10 апреля 2008 г.

4.1. Методы контроля. Химические факторы

**Определение остаточных количеств метомила в воде, почве,  
яблоках, винограде, яблочном и виноградном соках методом  
газожидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.2337–08**

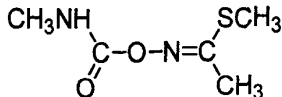
---

Настоящие методические указания устанавливают метод газо-  
жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации Ме-  
томила в диапазоне 0,05 – 0,5 мг/кг в почве, яблоках, ягодах винограда,  
яблочном и виноградном соке, и 0,01 – 0,1 мг/дм<sup>3</sup> в воде.

Метомил.

S- метил N-(метилкарбомоил-окси)тиоацетамидат (ИЮПАК).

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.

Химически чистый Метомил представляет собой белое кристалли-  
ческое вещество со слабым запахом серы.

Давление паров 0,72 мПа (при 25°C).

Температура плавления 78-79 °С.

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

Растворимость в воде составляет 57,9 мг/дм<sup>3</sup> при 25° С.

Растворимость в органических растворителях (г/дм<sup>3</sup> при 20°C): метанол – 1000; ацетон - 730,0; этанол – 420; изопропанол – 220; толуол - 30,0 при 25° С.

Стабилен в воде в течение 30 дней при pH 5 и 7; ДТ<sub>50</sub> около 30 дней при pH 9. Термически и фотостабилен.

Быстро разрушается в почве с ДТ<sub>50</sub> 4 – 8 дней.

#### **Краткая гигиеническая характеристика:**

Метомил относится к чрезвычайно опасным веществам по острой оральной (ЛД<sub>50</sub> для крыс - 34 мг/кг) и по ингаляционной токсичности (ЛД<sub>50</sub> для крыс 300 мг/м<sup>3</sup>); умеренно опасным по раздражающему действию на кожу и слизистые оболочки и дермальной токсичности (ЛД<sub>50</sub> для кроликов >2000 мг/кг).

В России гигиенические нормативы не установлены.

#### **Область применения:**

Метомил – системный инсектицид и акарицид с контактно-кишечным действием из группы карбаматов, ингибитор ацетилхолинэстеразы.

Применяется в качестве инсектицида широкого спектра действия для борьбы с вредителями плодовых и citrusовых культур, винограда, хлопчатника, кукурузы, риса, табака, овощных культур при норме расхода 0,2 – 0,4 кг д.в./га.

Рекомендуется для применения в России в качестве инсектицида на винограднике и в яблоневом саду с максимальной нормой расхода 2,2 л/га до 6-ти обработок за сезон.

#### **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.

Таблица 1

## Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности) $\pm\delta$ , % $P=0,95$	Стандартное Отклонение повторяемости, $\sigma$ , %	Предел повторяемости, $r$ , %	Предел воспроизводимости, $R$ , %
Вода	0,01-0,1	50	3,7	9	11
Почва	0,1-0,5	25	4,0	11	12
	0,05-0,1	50	3,3	9	11
Яблоки	0,1-0,5	25	5,4	15	18
	0,05-0,1	50	3,6	10	12
Яблочный сок	0,1-0,5	25	4,3	12	14
	0,05-0,1	50	4,1	12	14
Виноград	0,1-0,5	25	6,0	17	20
	0,05-0,1	50	5,6	16	19
Виноградный сок	0,1-0,5	25	4,5	13	15
	0,05-0,1	50	5,8	16	19

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

Таблица 2

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

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
Вода	0,01	0,01 - 0,1	83,0	0,73	1,27
Почва	0,05	0,05 - 0,5	78,9	0,81	1,33

Яблоки	0,05	0,05 – 0,5	79,8	1,11	1,85
Яблочный сок	0,05	0,05 – 0,5	80,5	0,92	1,55
Виноград	0,05	0,05 – 0,5	79,7	1,25	2,08
Виноградный сок	0,05	0,05 – 0,5	80,6	1,04	1,75

## 2. Метод измерений

Метод основан на определении Метомила методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием термоионного детектора после экстракции веществ органическим растворителем, очистки экстрактов путем перевода соединений в ионизированную форму, последующего перераспределения между двумя несмешивающимися растворителями и дополнительной очистки на колонках с Флоризилом.

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

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

### 3.1. Средства измерений

Весы аналитические  $\Sigma$  11140, фирма «OHAUS».

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

Колбы мерные вместимостью 10, 50, 100 и 1000 см<sup>3</sup>, ГОСТ 1770-74;

Микрошприц Гамильтон, вместимостью 10 мм<sup>3</sup>;

Пипетки мерные вместимостью 1, 2, 5 и 10 см<sup>3</sup>, ГОСТ 20292-74.

Хроматограф газовый «Кристалл 5000.1» с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по азоту в азобензоле  $5 \times 10^{-13}$  г/см<sup>3</sup> и приспособлениями для капиллярной колонки.

Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100 и 250 см<sup>3</sup>, ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

### 3.2. Реактивы

Аналитический стандарт Метомила с содержанием 99,6% д.в. (фирма Дюпон де Немур);

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79.

Ацетонитрил, х.ч., ТУ 6-09-06-1092-83;

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72;

Н-гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78;

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

Метилен хлористый, х.ч., ГОСТ 19433-88.

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

Натрий хлористый, х.ч., ГОСТ 4233-77.

Флоризил для колоночной хроматографии с размером частиц 60-80 меш, фирма «Мерк».

Стандартный раствор Метомила в ацетоне - 1 мг/см<sup>3</sup> (хранить в холодильнике, срок годности 120 суток).

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

### 3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб ТУР LT1 фирмы «SKLO UNION».

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

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 В-480;

Концентраторы грушевидные на 100 и 250 см<sup>3</sup>, НШ 29 КГУ – 100 (250) ГОСТ 10394-72.

Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая CP SIL 8CD DF=0,25UM (5% дифенил и 95% диметилполисилоксан, аналог HP-5), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма VARIAN.

Стаканы химические емкостью 50, 100 и 250 см<sup>3</sup>, ГОСТ 25336-82 Е.

Насос вакуумный диафрагменный FT.19 фирмы KNF Neu Laborport.

Фильтры бумажные "красная лента", ТУ 6-09-2678-77.



Центрифуга MPW-350e с набором полипропиленовых банок емкостью 200 мл.

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 подготовке проб 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 измерений

### 7.1.1. Подготовка хроматографической колонки, заполненной Флоризилом, для очистки проб

На дно пластиковой хроматографической колонки (высота 10 см, диаметр 1,5 см) помещают пробочку из стекловаты и заполняют колонку Флоризилом на высоту 5 см. На слой Флоризила насыпают слой безводного сернокислого натрия толщиной 1,0 см. Колонку промывают последовательно 15 см<sup>3</sup> ацетона (остаток растворителя в колонке отжимают) и 15 см<sup>3</sup> гексана, смывы отбрасывают. После промывки колонка готова к работе.

### 7.1.2. Проверка хроматографического поведения Метомила на колонках с Флоризилом

При отработке методики или поступлении новой партии Флоризила проводят изучение поведения Метомила на колонке. В стакан емкостью 50 см<sup>3</sup> помещают 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора Метомила в ацетоне с концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup>, добавляют 4 см<sup>3</sup> гексана, перемешивают содержимое и наносят на колонку. Промывают колонку 10 см<sup>3</sup> смеси гексан: ацетон – 4:1, смыв отбрасывают. Наносят на колонку 25 см<sup>3</sup> смеси гексан: ацетон – 1:2, отбирая последовательно по 5 см<sup>3</sup> элюента. Каждую фракцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40<sup>o</sup>С досуха.

Сухой остаток в концентраторах растворяют в 1 см<sup>3</sup> ацетона и вводят в хроматограф 1 мм<sup>3</sup>. По результатам обнаружения Метомила в каждой фракции определяют объем смеси гексан: ацетон - 1:2, необходимый для полного вымывания Метомила.

## 7.2. Приготовление рабочих растворов

### 7.2.1 Приготовление 2% раствора безводного сульфата натрия

Навеску 2 г безводного сульфата натрия вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, добавляют 600-700 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения соли и доводят водой до метки.

### *7.3. Приготовление стандартных растворов*

Навеску 50 мг Метомила (аналитического стандарта) вносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, растворяют в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор № 1, концентрация 1 мг/см<sup>3</sup>). Раствор хранится в холодильнике около 120 суток.

Методом последовательного разбавления исходного раствора №1 ацетоном готовят рабочие растворы Метомила с концентрацией 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 мкг/см<sup>3</sup> для построения калибровочного графика и для внесения в образцы, которые могут храниться в холодильнике не более 30 суток.

### *7.4. Построение градуировочного графика*

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Метомила в растворе (мкг/см<sup>3</sup>), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 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. 9.5. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости площади хроматографического пика в мВ от концентрации Метомила в растворе в мкг/см<sup>3</sup> (рисунок 1).

## **8. Отбор и хранение проб**

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», №2051-79 от 21.08.79 г. а также в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 1743.01-83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 26950-89 «Почвы. Отбор проб», ГОСТ 25896-83 «Виноград свежий столовый. ТУ», ГОСТ 25892-83Е «Сок виноградный натуральный. ТУ», ГОСТ 27572-87 «Яблоки свежие для промышленной переработки. ТУ», ГОСТ 656-79 «Соки плодовые и ягодные натуральные».

Пробы воды и соков хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре +4°C не более 10 суток. Пробы винограда хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при темпера-

туре 0–4 °С не более суток. Для длительного хранения пробы почвы, яблок и винограда замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильнике при температуре -18 °С до 2-х лет.

## 9. Выполнение определения

### 9.1. Вода

#### 9.1.1. Экстракция Метомила из анализируемой пробы

Пробу воды объемом 100 см<sup>3</sup> наливают в делительную воронку емкостью 250 см<sup>3</sup> (при сильном загрязнении фильтруют через бумажный фильтр «красная лента»), добавляют 5 г хлористого натрия (одну чайную ложку), встряхивают воронку до полного растворения соли, приливают 50 см<sup>3</sup> хлористого метилена и встряхивают воронку в течение 2 минут. После разделения слоев нижний слой сливают в концентратор емкостью 250 см<sup>3</sup> через воронку с безводным сульфатом натрия. Экстракцию повторяют еще два раза порциями хлористого метилена по 50 мл каждая, собирая хлористый метилен в концентратор. Хлористый метилен выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 40 °С.

Далее проводят очистку пробы на колонках с Флоризилом.

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

Сухой остаток в концентраторе разводят в 1 см<sup>3</sup> ацетона, добавляют 4 см<sup>3</sup> гексана, перемешивают содержимое и наносят на колонку с Флоризилом, подготовленную как указано в разделе 7.1.1. Промывают колонку 10 см<sup>3</sup> смеси гексан:ацетон – 4:1, смыв отбрасывают. Наносят на колонку 5 см<sup>3</sup> смеси гексан:ацетон – 1:2, смыв отбрасывают. Пропускают через колонку 20 см<sup>3</sup> смеси гексан:ацетон – 1:2, собирая элюат в концентратор емкостью 100 см<sup>3</sup>, содержимое концентратора выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 40 °С. Сухой остаток в концентраторе разводят в 2 см<sup>3</sup> ацетона и вводят в хроматограф 1 мм<sup>3</sup> пробы.

### 9.2. Почва

#### 9.2.1. Экстракция и предварительная очистка

Навеску 20 г измельченной пробы помещают в центрифужные полипропиленовые банки объемом 250 см<sup>3</sup>, смачивают почву 10 см<sup>3</sup> дис-

тиллированной воды и выдерживают 20 мин. Затем в банку приливают 50 см<sup>3</sup> ацетонитрила и встряхивают в течение 30 мин. По окончании встряхивания экстракт центрифугируют 10 мин со скоростью 2000 об/мин и фильтруют в концентратор емкостью 250 см<sup>3</sup> через стеклянную воронку с бумажным фильтром «красная лента». Экстракцию повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 50 см<sup>3</sup> ацетонитрила и, встряхивая смесь в течение 30 мин. Экстракты после центрифугирования отфильтровывают в тот же концентратор. Содержимое концентратора упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка при температуре 40°C.

Водный остаток в концентраторе разбавляют 50 см<sup>3</sup> 2% раствора безводного сульфата натрия, перемешивают содержимое концентратора и переносят в делительную воронку емкостью 250 см<sup>3</sup>. Обмывают концентратор еще раз 50 см<sup>3</sup> безводного сульфата натрия и сливают в ту же делительную воронку. Приливают в делительную воронку 50 см<sup>3</sup> хлористого метилена и встряхивают воронку в течение 2 минут. После разделения слоев нижний слой сливают в концентратор через воронку с безводным сульфатом натрия. Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 50 см<sup>3</sup> хлористого метилена. Хлористый метилен выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 40°C.

Далее проводят очистку на колонках с Флоризилом, как указано в разделе 9.1.2. Сухой остаток в концентраторе разводят в 2 см<sup>3</sup> ацетона и вводят в хроматограф 1 мм<sup>3</sup> пробы.

### *9.3. Яблоки и ягоды винограда*

#### *9.3.1. Экстракция и предварительная очистка*

Навеску 20 г измельченной пробы помещают в полипропиленовые банки объемом 250 см<sup>3</sup>, приливают 50 см<sup>3</sup> ацетонитрила и встряхивают в течение 30 мин. По окончании встряхивания экстракт фильтруют в делительную воронку емкостью 250 см<sup>3</sup> через стеклянную воронку с бумажным фильтром «красная лента». Экстракцию повторяют еще 2 раза, используя каждый раз по 50 см<sup>3</sup> ацетонитрила и, встряхивая смесь в течение 15 мин. Экстракты отфильтровывают в ту же делительную воронку.

К объединенному экстракту в делительную воронку приливают 30 см<sup>3</sup> гексана и встряхивают в течение минуты. После разделения слоев нижний слой сливают в стакан емкостью 200 см<sup>3</sup>, а гексан отбрасы-

вают. Экстракт возвращают в делительную воронку и промывают его еще раз 30 см<sup>3</sup> гексана.

Промытый экстракт сливают в концентратор емкостью 250 см<sup>3</sup> и упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка при температуре 40°C.

Водный остаток в концентраторе разбавляют 50 см<sup>3</sup> 2% раствора безводного сульфата натрия, перемешивают содержимое концентратора и переносят в делительную воронку емкостью 250 см<sup>3</sup>. Обмывают концентратор еще раз 50 см<sup>3</sup> 2% раствора безводного сульфата натрия и сливают в ту же делительную воронку. Приливают в делительную воронку 50 см<sup>3</sup> хлористого метилена и проводят переэкстракцию Метомила, как указано в разделе 9.2.1., и очистку пробы на колонке с Флоризилом, как указано в разделе 9.1.2.

После очистки сухой остаток в концентраторе растворяют в 2 см<sup>3</sup> ацетона и вводят в хроматограф 1 мм<sup>3</sup> пробы.

#### *9.4. Сок яблок и винограда*

##### *9.4.1. Экстракция и предварительная очистка*

Пробу сока 20 г помещают в делительную воронку емкостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 20 см<sup>3</sup> насыщенного раствора хлористого 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 емкостью 100 см<sup>3</sup>, а ацетонитрил – в концентратор емкостью 250 см<sup>3</sup>. Водно-солевую фазу из стакана возвращают в делительную воронку и повторяют переэкстракцию Метомила в ацетонитрил еще 2 раза, используя каждый раз по 50 см<sup>3</sup> ацетонитрила и, встряхивая смесь в течение двух минут. Ацетонитрил упаривают на ротационном вакуумном испарителе до остатка объемом 1-2 мл при температуре 40°C.

Остаток в концентраторе разбавляют 50 см<sup>3</sup> 2% раствора безводного сульфата натрия, перемешивают содержимое концентратора и переносят в делительную воронку емкостью 250 см<sup>3</sup>. Обмывают концентратор еще раз 50 см<sup>3</sup> 2% раствора безводного сульфата натрия и сливают в ту же делительную воронку. Приливают в делительную воронку 40 см<sup>3</sup> хлористого метилена и проводят переэкстракцию Метомила, как указано в разделе 9.2.1., и очистку пробы на колонке с Флоризилом, как указано в разделе 9.1.2.

После очистки сухой остаток в концентраторе растворяют в 2 см<sup>3</sup> ацетона и вводят в хроматограф 1 мм<sup>3</sup> пробы.

#### *9.5. Условия хроматографирования*

Хроматограф "Кристалл 5000.1" с термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле  $5 \times 10^{-13}$  г/см<sup>3</sup> или другой с аналогичными характеристиками.

Капиллярная кварцевая колонка CP SIL 8CD DF=0,25UM (5% дифенил и 95% диметилполисилоксан, аналог HP-5), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура термостата колонки программируемая: начальная температура - 100°C, выдержка 1 минута, нагрев колонки по 20°C в минуту до 250°C, выдержка 5 мин.

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

Регулятор расхода гелия – РРГ-11;

Газ 1 – гелий (газ-носитель), давление на входе – 120 кПа, линейная скорость – 32,599 см/сек, давление на выходе – 101,3 кПа; поток через колонку – 1,278 см<sup>3</sup>/мин; мертвое время – 1,53 мин.

Газ 2 – гелий (сброс пробы), расход – 6,4 см<sup>3</sup>/мин; деление потока - 1:5.

Газ 4 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 30 см<sup>3</sup>/мин.

Газ 5 – водород, расход во время анализа – 11 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 минут при температуре колонки 250°C. Расход газов: Г1 – 50; Г2 – 40; Г4 – 40 см<sup>3</sup>/мин.

Абсолютное время удерживания Метомила - 3 мин 58 сек - 3 мин 63 сек.

Минимально детектируемое количество Метомила в анализируемом объеме – 0,5 нг

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 Метомила 5,0 мкг/см<sup>3</sup> соответственно, разбавляют.

### 10. Обработка результатов анализа

Для определения содержания Метомила в пробах методом ГЖХ используют следующую формулу:

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

где  $X$  - содержание Метомила в пробе, мг/кг;  
 $S_{\text{ст}}$  - площадь пика стандарта, мВ;  
 $S_{\text{пр}}$  - 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;  
 $P$  - содержание Метомила в аналитическом стандарте, %.

### 11. 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  $X_1, X_2$  - результаты параллельных определений, мг/кг;

$r$  - значение предела повторяемости (таблица 1), при этом  $r = 2.8 \sigma_r$ .

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;



$\Delta$  - граница абсолютной погрешности, мг/кг;  
 $\Delta = \delta * X / 100$ ,

$\delta$  - 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 внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Величина добавки  $C_d$  должна удовлетворять условию:

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

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:

$$\Delta_n = \pm 0,84 \Delta ,$$

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

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

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

Результат контроля процедуры  $K_x$  рассчитывают по формуле:

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

где  $\bar{X}'$ ,  $\bar{X}$ ,  $C_d$  среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11), содержания компо-

нента в образце с добавкой, испытуемом образце и концентрация добавки, соответственно, мг/кг;

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле:

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

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 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., Калинина Т.С. Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева.

Учебно-научный консультационный центр «Агрэкология пестицидов и агрохимикатов».

Адрес: 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1.

Телефон (495) 976-37-68, факс (495) 976-43-26