Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств абамектина в зеленой массе, семенах и масле сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3050—13

Издание официальное

Москва • 2013

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств абамектина в зеленой массе, семенах и масле сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3050—13

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств абамектина в зеленой массе, семенах и масле сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—16 с.

ISBN 978—5—7508—1177—9

1. Разработаны сотрудниками ГНУ Всероссийский НИИ защиты растений Россельхозакадемии (В. И. Долженко, И. А. Цибульская, Т. Д. Черменская, А. С. Комарова, В. В. Человечкова).

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 5 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

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

Подписано в печать 16.09.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 200 экз. Заказ 39

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс (495)952-50-89

© 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
5 июля 2013 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств абамектина в зеленой массе, семенах и масле сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3050—13

Свидетельство о метрологической аттестации № 01.5.04.125/01.00043/2013.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации абамектина в зеленой массе, семенах и масле сои в диапазоне концентраций 0,005—0,05 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

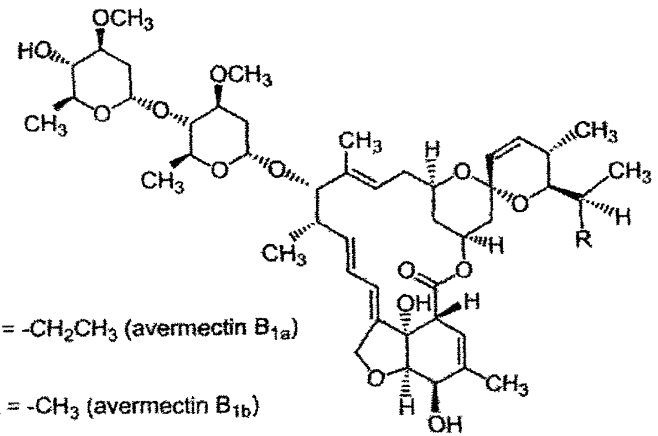
Абамектин.

Смесь 5-О-деметилавермектина A_{1a} (авермектин B_{1a}) и 5-О-деметил-25-де(1-метилпропил)-25-(1-метилэтил)авермектина A_{1a} (авермектин B_{1b}) в соотношении 4 : 1 (С.А.).

Авермектин B_{1a} $C_{48}H_{72}O_{14}$, мол. масса 873,1

Авермектин B_{1b} $C_{47}H_{70}O_{14}$, мол. масса 859,1

Структурная формула:



(i) R = -CH_2CH_3 (avermectin B_{1a})

(ii) R = -CH_3 (avermectin B_{1b})

Белый кристаллический порошок без запаха.

Температура плавления: 161,2—169,4 °С (с разложением).

Давление пара при 25 °С: $<3,7 \times 10^{-3}$ мПа.

Коэффициент распределения н-октанол–вода: K_{ow} logP = 4.4 (pH 7.2, комнатная *t*°С).

Растворимость (в г/дм^3 при 20 °С): вода – 0,00121, гексан – 0,11, метанол – 13, толуол – 23, октанол – 83, ацетон – 72, этилацетат – 160, дихлорметан – 470.

Вещество стабильно при нормальных условиях, не гидролизуется в водных растворах при pH 5—9.

В биологически активных почвах абамектин прочно связывается и затем быстро разлагается почвенными микроорганизмами.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность LD_{50} для крыс и мышей 10,0 и 13,6 мг/кг, острая дермальная токсичность LD_{50} для кроликов > 2 000 мг/кг. Абамектин слабо раздражает слизистую оболочку глаз и не оказывает раздражающего действия на кожу кролика. LD_{50} для рыб 3—10 мкг/л (96 ч). Инсектицид нетоксичен для диких животных, земляных червей и водорослей, токсичен для пчел при прямом контакте (LD_{50} 0,017—0,54 мкг/особь), но становится практически не опасным для них через несколько часов после применения.

Область применения препарата. Абамектин – инсекто-акарицид широкого спектра действия, эффективно уничтожает членистоногих,

включая клещей и насекомых, на хлопчатнике, сое, овощных и декоративных культурах, семечковых плодовых, картофеле и табаке в течение вегетационного периода.

Гигиенические нормативы для абамектина в России: ОДУ в воде водоемов 0,001 мг/дм^3, ОБУВ в воздухе рабочей зоны 0,05 мг/м^3, ОДК в почве 0,01 мг/кг, МДУ в огурцах – 0,01 мг/кг; плодовых (семечковых), томатах, перцах, баклажанах, винограде – 0,003 мг/кг.

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.

Таблица 1

Метрологические параметры

Объект анализа	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{R,л}$, %	Показатель воспроизводимости, σ_R, %	Показатель точности*) (границы относительной погрешности), ±δ, %
Зеленая масса	0,005—0,05	8	9	13	25
Семена	0,005—0,05	8	9	13	25
Масло	0,005—0,05	8	9	13	25
*)соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ при коэффициенте охвата $k = 2$					

Таблица 2

Полнота извлечения абамектина, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для n = 20, P = 0,95

Анализируемый объект, мг/кг	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение полноты извлечения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ± %
Зеленая масса	0,005	0,005—0,05	84,4	4,66	2,33
Семена	0,005	0,005—0,05	87,5	3,85	1,93
Масло	0,005	0,005—0,05	86,1	7,76	3,88

2. Метод измерений

Методика основана на определении абамектина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового детектора после его извлечения из образцов ацетонитрилом, очистке экстракта промывкой гексаном и последовательной очистке твердофазной экстракцией.

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

Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором, снабженным дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки	
Весы аналитические с пределом взвешивания до 210 г и пределом допустимой погрешности 0,2 мг	ГОСТ 24104—2001
Весы технические с пределом взвешивания до 400 г и допустимой погрешностью 0,1 г	ГОСТ 24104—2001
Колбы мерные на 10, 100 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Микродозаторы одноканальные переменного объема от 200 до 1 000 $мм^3$ и от 1 до 5 $см^3$	
Цилиндры мерные на 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 23932—90

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

3.2. Реактивы

Абамектин, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 95,0 %	
Ацетонитрил, хч	ТУ 6-09-3534—87
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная, деионизованная)	ГОСТ Р 52501—2005
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-3375—78
Кислота ортофосфорная, хч	ГОСТ 6552—80
Кислота уксусная, ледяная	ГОСТ 61—69

Магний серно-кислый безводный, хч	ГОСТ 4523—67
Метанол, хч	ГОСТ 6995—77
Натрий уксусно-кислый, ч	ГОСТ 199—68
Натрий серно-кислый безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Подвижная фаза для ВЭЖХ: смесь ацетонитрила и 0,005 М H_3PO_4 в соотношении 58 : 42	
Смесь № 1: ацетонитрил–вода в соотношении 1 : 1 по объему	
Смесь № 2: метанол–ацетонитрил в соотношении 1 : 4 по объему	
Смесь № 3: гексан–этилацетат в соотношении 4 : 1 по объему	
Смесь № 4: этилацетат–метанол в соотношении 9 : 1 по объему	
Этилацетат, хч	ГОСТ 1138—84

Примечание: Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки растворителей.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аналитическая колонка, заполненная сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, (100 × 2,1) мм, 1,7 мкм	
Аппарат для встряхивания проб	ТУ 64-1-1081—73
Воронки делительные вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки химические конусные	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные конические вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10 и 100 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Патроны концентрирующие для твердофазной экстракции, 0,4 г гидрофобного сорбента с привитыми гексадецильными группами (патрон № 1)	ТУ 4215-002-05451931—94
Патроны концентрирующие для твердофазной экстракции, 0,4 г слабоосно́вного анионообменника с привитыми аминогруппами (патрон № 2)	ТУ 4215-002-05451931—94
Пробирки полипропиленовые центрифужные с крышками объемом 50 $см^3$	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	

Ультразвуковая ванна с рабочей частотой 35 кГц
Фильтры бумажные средней плотности ТУ 6.091678—86
Центрифуга с максимальной рабочей частотой вращения 4 000 об./мин.

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 по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—2009, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 2.2.5.2308—07.

Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений выполняют следующие условия:

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

7. Подготовка к определению

7.1. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа колонку кондиционируют в потоке подвижной фазы (0,1—0,2 $см^3$/мин) до стабилизации нулевой линии.

7.2. Приготовление растворов

7.2.1. 0,005 М раствор ортофосфорной кислоты: (0,5 ± 0,01) г 98 % ортофосфорной кислоты помещают в мерную колбу объемом 1 $дм^3$, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки.

7.2.2. Для приготовления подвижной фазы смешивают ацетонитрил с 0,005 М раствором ортофосфорной кислоты в соотношении 58 : 42 по объёму, используя мерные цилиндры.

7.3. Приготовление основного и градуировочных растворов

7.3.1. Основной раствор с концентрацией 0,5 мг/$см^3$: точную навеску абамектина (50 ± 0,5) мг помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом.

Градуировочные растворы с концентрациями абамектина 0,04, 0,08, 0,2, 0,5, 1,0 мкг/$см^3$ готовят методом последовательного разбавления по объему, используя раствор подвижной фазы (смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 58 : 42).

7.3.2. Раствор № 1 с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$: в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 0,2 $см^3$ основного раствора и доводят до метки подвижной фазой.

7.3.3. Раствор № 2 с концентрацией 0,5 мкг/$см^3$: в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 5,0 $см^3$ раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.4. Раствор № 3 с концентрацией 0,2 мкг/$см^3$: в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 2 $см^3$ раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.5. Раствор № 4 с концентрацией 0,08 мкг/$см^3$: в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 0,8 $см^3$ раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.6. Раствор № 5 с концентрацией 0,04 мкг/$см^3$: в мерную колбу вместимостью 10 $см^3$ помещают 0,4 $см^3$ раствора №1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

Основной раствор можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 3 месяцев, градуировочные растворы – в течение недели.

При изучении полноты извлечения абамектина в зеленой массе, семенах и масле сои используют ацетонитрильные растворы вещества, приготовленные из основного раствора методом последовательного разбавления по объему ацетонитрилом.

7.4. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика (площадь пика – концентрация абамектина в растворе) в хроматограф вводят по 10 мм^3 градуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых концентраций). Затем измеряют площади пиков и строят график зависимости среднего значения площади пика от концентрации абамектина в градуировочном растворе.

Методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент (K) в уравнении линейной регрессии:

$$C = KS, \text{ где}$$

S – площадь пика градуировочного раствора.

Градуировку признают удовлетворительной, если значение коэффициента линейной корреляции оказывается не ниже 0,99.

Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_K|}{C} \cdot 100 \le \lambda_{контр}, \text{ где}$$

C – аттестованное значение массовой концентрации абамектина в градуировочном растворе,

$C_к$ – результат контрольного измерения массовой концентрации абамектина в градуировочном растворе,

$\lambda_{контр}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, %. ($\lambda_{контр}$ = 10 % при P = 0,95).

7.5. Подготовка патронов № 1 и № 2 для очистки экстрактов

7.5.1. Подготовка патрона для твердофазной экстракции № 1

Патрон № 1 с привитыми гексадецильными группами промывают последовательно 2 см^3 смеси № 2 и 3 см^3 смеси № 1, после чего патрон готов к работе.

7.5.2. Подготовка патрона для твердофазной экстракции № 2

Патрон № 2 с привитыми аминогруппами промывают последовательно 2 $см^3$ смеси № 4 и 3 $см^3$ смеси № 3, после чего патрон готов к работе.

7.6. Проверка хроматографического поведения абамектина на патронах № 1 и № 2

7.6.1. Проверка хроматографического поведения абамектина на патроне № 1. В круглодонную колбу емкостью 10 $см^3$ отбирают 1 $см^3$ стандартного раствора абамектина с концентрацией 1 мкг/$см^3$. Отдувают растворитель током воздуха. Остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси № 1 и переносят на подготовленный патрон. Колбу обмывают 2 $см^3$ смеси № 1 и смыв тоже переносят на патрон. Промывают патрон 5$см^3$ смеси № 1, элюат отбрасывают. Затем элюируют абамектин смесью № 2 со скоростью 1—2 капли в секунду. Отбирают фракции по 2 $см^3$, упаривают досуха, растворяют в 1 $см^3$ подвижной фазы (ацетонитрил–0,005М H_3PO_4, 58 : 42) и анализируют по п. 9.4.

Фракции, содержащие абамектин, объединяют и вновь анализируют.

Устанавливают уровень вещества в элюате, определяют полноту смывания с патрона и необходимый для очистки объем элюата.

7.6.2. Проверка хроматографического поведения абамектина на патроне № 2. В круглодонную колбу емкостью 10 $см^3$ отбирают 1 $см^3$ стандартного раствора абамектина с концентрацией 1 мкг/$см^3$. Отдувают растворитель током воздуха. Остаток растворяют в 1 $см^3$ смеси № 3 и переносят на подготовленный патрон. Колбу обмывают 1 $см^3$ смеси № 3 и смыв тоже переносят на патрон. Промывают патрон 8 $см^3$ смеси № 3, элюат отбрасывают. Затем элюируют абамектин смесью № 4 со скоростью 1—2 капли в секунду. Отбирают фракции по 2 $см^3$, упаривают досуха, растворяют в 1 $см^3$ подвижной фазы (ацетонитрил–0,005М H_3PO_4, 58 : 42) и анализируют по п. 9.4.

Фракции, содержащие абамектин, объединяют и вновь анализируют.

Устанавливают уровень вещества в элюате, определяют полноту смывания с патрона и необходимый для очистки объем элюата.

Примечание: Проверку хроматографического поведения абамектина следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии патронов и растворителей.

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 микроколичеств пестицидов» (№ 2051—79 от 21.08.79), а также в соответствии с ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб».

Для длительного хранения зерно сои подсушивают при комнатной температуре в отсутствие света. Сухие образцы могут храниться в течение года. Перед анализом пробы зерна доводят до стандартной влажности и измельчают. Пробы масла хранят в холодильнике при 0—4 °С в закрытой стеклянной таре не более 2 месяцев.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция абамектина

9.1.1. Экстракция абамектина из семян сои

Навеску измельченных семян (20 г) помещают в полипропиленовую центрифужную пробирку вместимостью 50 $см^3$ и последовательно добавляют 20 $см^3$ ацетонитрила, 4 г магния сернокислого, 1 г натрия уксуснокислого и 0,1 $см^3$ ледяной уксусной кислоты. Пробирку плотно закрывают, встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 10 мин и центрифугируют при скорости 4 000 об./мин в течение 10 мин. Верхний ацетонитрильный слой декантируют, фильтруют через бумажный фильтр. К остатку в пробирке добавляют 15 $см^3$ ацетонитрила и проводят повторную экстракцию. Объединенные ацетонитрильные экстракты очищают по п. 9.2.

9.1.2. Экстракция абамектина из масла сои

Навеску масла (20 г) помещают в плоскодонную коническую колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 20 $см^3$ ацетонитрила и колбу помещают в ультразвуковую ванну на 10 мин. Затем ацетонитрильный слой осторожно декантируют, к остатку добавляют 15 $см^3$ ацетонитрила и экстракцию повторяют. Объединенные ацетонитрильные экстракты очищают по п. 9.2.

9.1.3. Экстракция абамектина из зеленой массы сои

Навеску измельченной зеленой массы (10 г) помещают в плоскодонную коническую колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ ацетонитрила и колбу помещают в ультразвуковую ванну на 10 мин. Затем ацетонитрильный слой осторожно декантируют, пропускают через слой сернокислого натрия, к остатку в колбе добавляют 30 $см^3$ ацетонитрила и экстракцию повторяют. Объединенные ацетонитрильные экстракты очищают по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К ацетонитрильному экстракту, полученному по п. 9.1 и помещенному в делительную воронку на 250 см^3, добавляют 15 см^3 гексана и интенсивно встряхивают в течение 2—3 мин. После полного разделения слоев верхний гексановый слой отбрасывают. Ацетонитрильный экстракт возвращают в делительную воронку и повторяют операцию очистки с новой порцией гексана объемом 15 см^3.

Затем ацетонитрильный экстракт переносят в колбу для упаривания на 100 см^3, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Дальнейшую очистку сухого остатка проводят последовательно на патронах № 1 и 2 по п. 9.3.1 и п. 9.3.2, соответственно.

9.3. Очистка экстракта на концентрирующих патронах для твердофазной экстракции

9.3.1. Очистка на патроне № 1

Остаток в колбе, полученный при упаривании экстрактов по п. 9.2, растворяют в 2 см^3 смеси № 1 (ацетонитрил–вода, 1 : 1) и переносят на подготовленный патрон. Колбу обмывают еще 2 см^3 смеси № 1 и смыв тоже переносят на патрон. Промывают патрон 5 см^3 той же смеси № 1, элюат отбрасывают. Абамектин элюируют 5 см^3 смеси № 2 (метанол–ацетонитрил, 1 : 4). Элюат количественно переносят в круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Дальнейшую очистку сухого остатка проводят на патроне № 2 по п. 9.3.2.

9.3.2. Очистка на патроне № 2

Остаток в колбе, полученный по п. 9.3.1 растворяют в 1 см^3 смеси № 3 (гексан–этилацетат, 4 : 1) и переносят на подготовленный патрон. Колбу обмывают еще 1 см^3 смеси № 3 и смыв тоже переносят на патрон. Промывают патрон 8 см^3 той же смеси № 3, элюат отбрасывают. Абамектин элюируют 3 см^3 смеси № 4 (этилацетат–метанол, 9 : 1). Элюат количественно переносят в круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 подвижной фазы (смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 58 : 42) и анализируют на содержание абамектина по п. 9.4.

9.4. Условия хроматографирования

Ультраэффективный жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки. Аналитическая колонка, заполненная сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18. (100 × 2,1) мм, 1,7 мкм. Температура колонки (30 ± 1) °С. Подвижная фаза: смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 58 : 42. Скорость потока элюента 0,2 $см^3$/мин. Рабочая длина волны ультрафиолетового детектора 245 нм. Объем дозируемой в хроматограф пробы 10 $мм^3$.

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Содержание абамектина в пробе (X, мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{S_x \cdot K \cdot V}{P} \cdot \frac{100}{f}, \text{ где}$$

S_x – площадь пика абамектина на хроматограмме испытуемого образца, $мм^2$ (AU);

K – градуировочный коэффициент, найденный на стадии построения соответствующей градуировочной зависимости;

V – объём пробы, подготовленной для хроматографического анализа, $см^3$;

P – навеска анализируемого образца, г;

f – полнота извлечения абамектина, приведенная в табл. 2, %.

Содержание остаточных количеств абамектина в образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор абамектина с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

r – значение предела повторяемости ($r = 2{,}8\sigma_r$).

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;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

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

«содержание вещества в пробе «менее нижней границы определения» (например: менее 0,005 мг/кг*, где * – 0,005 мг/кг – предел обнаружения абамектина в сое).

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 с применением метода добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Результат контроля процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_к = X' - X - C_д, \text{ где}$$

X', X, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,X'} + \Delta^2_{л,X}}$$

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

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

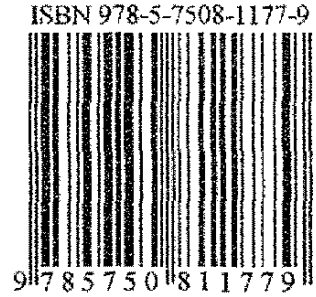
Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

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

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

ISBN 978-5-7508-1177-9



gost.e-ecolog.ru