Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств циантранилипрола в плодах огурца, корнеплодах моркови, зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в семенах и масле подсолнечника и рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3366—16

Издание официальное

Москва • 2017

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 циантранилипрола в плодах огурца, корнеплодах моркови, зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в семенах и масле подсолнечника и рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3366—16

ББК 51.23
О-62

О-62 **Определение** остаточных количеств циантранилипрола в плодах огурца, корнеплодах моркови, зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в семенах и масле подсолнечника и рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017.—26 с.

ISBN 978—5—7508—1536—4

1. Разработаны «Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России (В. А. Калинин, Е. В. Довгилевич, А. В. Довгилевич, Н. В. Устименко, Е. Н. Тестова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 20 мая 2016 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 5 июля 2016 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 978—5—7508—1536—4

© Роспотребнадзор, 2017
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
5 июля 2016 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств циантранилипрола в плодах огурца, корнеплодах моркови, зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в семенах и масле подсолнечника и рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

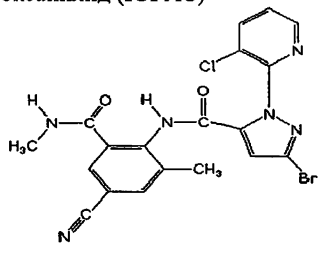
Методические указания МУК 4.1.3366—16

Свидетельство о метрологической аттестации РОСС RU.0001.310430/0216.16.10.14 от 16.10.2014.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств циантранилипрола в плодах огурца и корнеплодах моркови в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг, в зеленой массе кукурузы в диапазоне 0,1—1,0 мг/кг, в зерне и масле кукурузы в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг, в семенах и масле подсолнечника и рапса в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг. Методические указания носят рекомендательный характер.

Циантранилипрол

3-бромо-1-(3-хлоро-2-пиридил)-4′-циано-2′-метил-6′-(метилкарбомоил)пиразол-5-карбоксанилид (IUPAC)



Эмпирическая формула: $C_{19}H_{14}BrClN_6O_2$.

Молекулярная масса: 473,72.

Агрегатное состояние: порошок.

Цвет, запах: белое кристаллическое вещество без запаха.

Давление паров: $5{,}13 \times 10^{-15}$ Па (при 20 °С).

Коэффициент распределения октанол–вода (20 °С): K_{ow} logP = 1,97 (при pH 4); 2,02 (при pH 7) и 1,74 (при pH 9).

Температура плавления: 224 °С.

Растворимость в воде (мг/дм^3, 20 °С): 17,43 при pH 4; 12,33 при pH 7 и 5,94 при pH 9.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 20 °С): ацетон – 6,54; ацетонитрил – 2,45; н-гексан – $6{,}7 \times 10^{-5}$; дихлорметан – 5,05; метанол – 4,73; н-октанол – 0,79; этилацетат – 1,96.

В водных растворах период полураспада циантранилипрола (DT_{50}) при 25 °С составляет 212 дней (pH 4), 30,3 дня (pH 7) и 0,85 дня (pH 9).

Краткая токсикологическая характеристика. Циантранилипрол относится к мало опасным веществам по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс и мышей составляет более 5 000 мг/кг) и дермальной ($ЛД_{50}$ для крыс и мышей составляет более 2 000 мг/кг) токсичности, но к умеренно опасным по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ для крыс (4 часа) – более 5 200 мг/м^3 воздуха). Не вызывает раздражения кожи и глаз у кроликов. Не является мутагеном и канцерогеном. Не является тератогеном и эмбриотоксином для крыс и кроликов, не обладает репродуктивной токсичностью.

Область применения. Циантранилипрол – инсектицид системно-контактного действия, воздействующий на нервную систему насекомых. Усиливает высвобождение кальция из арсеналов путем активации ринидиновых рецепторов. Исчерпание кальциевых арсеналов приводит к ингибированию сокращения мышц. Рекомендуется к применению для борьбы с грызущими и сосущими насекомыми на капусте, луке, томатах.

1. Метрологические характеристики

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 циантранилипрола

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), $\pm\delta$, %, $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Плоды огурца	0,01—0,1 вкл.	50	2,21	6,14	8,60
Корнеплоды моркови	0,01—0,1 вкл.	50	3,34	9,29	13,00
Зеленая масса кукурузы	0,1—1,0 вкл.	25	1,93	5,37	7,51
Зерно кукурузы	0,01—0,1 вкл.	50	3,69	10,26	14,36
Масло кукурузы	0,01—0,1 вкл.	50	1,77	4,92	6,89
Семена подсолнечника	0,02—0,04 вкл.	50	2,03	5,64	7,90
	0,1—0,2 вкл.	25	1,27	3,53	4,94
Масло подсолнечника	0,02—0,04 вкл.	50	0,98	2,72	3,81
	0,1—0,2 вкл.	25	2,15	5,98	8,37
Семена рапса	0,02—0,04 вкл.	50	2,08	5,78	8,10
	0,1—0,2 вкл.	25	1,22	3,39	4,75
Масло рапса	0,02—0,04 вкл.	50	1,25	3,48	4,87
	0,1—0,2 вкл.	25	1,49	4,14	5,80

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для циантранилипрола

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, ±, %
Плоды огурца	0,01	0,01—0,1	76,85	2,31	0,83
Корнеплоды моркови	0,01	0,01—0,1	76,52	2,30	0,82
Зеленая масса кукурузы	0,1	0,1—1,0	75,71	1,69	0,60
Зерно кукурузы	0,01	0,01—0,1	77,86	2,33	0,85
Масло кукурузы	0,01	0,01—0,1	76,78	1,73	0,62
Семена подсолнечника	0,02	0,02—0,2	75,54	1,96	0,69
Масло подсолнечника	0,02	0,02—0,2	77,44	1,30	0,47
Семена рапса	0,02	0,02—0,2	76,31	1,38	0,12
Масло рапса	0,02	0,02—0,2	77,35	2,71	0,98

2. Метод измерений

Метод основан на определении циантранилипрола с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами на колонках с окисью алюминия и на концентрирующих патронах № 1.

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

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность обеспечивается подбором состава подвижной фазы и выбором колонок различной полярности.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические класса точности – специальный (I) с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные общего назначения класса точности – средний (III) с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микрошприц объемом 100 $мм^3$ со шкалой деления 0,001 $см^3$ и погрешностью менее 1 % от номинального объема	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Хроматографическая система, включающая:	
– хроматограф жидкостный, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °С, с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,005 единиц адсорбции на шкалу;	
– компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хроматограмм в процессе проведения хроматографического анализа, обеспечивающее обработку	

результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ	
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Циантранилипрол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,2 %	CAS 736994-63-1
Алюминий окись для хроматографии, чистый	ТУ 6-09-3916—75
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости)	ГОСТ 6709—72
Гелий, очищенный	ТУ 51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцовокислый, чда	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Кислота муравьиная, чда	ГОСТ 5848—73
Кислота уксусная, ледяная	ГОСТ 61—75
Концентрирующие патроны для твердофазной экстракции со слабоосновным сорбентом, с размером частиц 63—200 мкм, с привитыми аминогруппами (объем – 1 $см^3$, масса сорбента – 0,6 г) (патрон № 1)	ТУ 4215-002-05451931—94
Метилен хлористый, хч	ТУ 2631-019-44493179—98
Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Этилацетат, чда	ГОСТ 22300—76

Примечание. Допускается использование реактивов с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Алонж прямой с отводом для вакуума для работы с концентрирующими патронами	ГОСТ 25336—82
Аппарат для встряхивания проб с возвратно-поступательным направлением колебаний, с максимальной загрузкой 10 кг, с амплитудой	

колебаний 30 мм и скоростью от 10 до 300 колебаний в минуту	
Банки полипропиленовые с крышками для экстракции вместимостью 250 $см^3$	
Ванна ультразвуковая с потребляемой мощностью 140 Вт, рабочей частотой 50 Гц, рабочим объемом 4,5 $дм^3$	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Воронки делительные на 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные стеклянные	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный вакуумный с ручным подъемником, с диагональным конденсором и объемом испарительной колбы от 50 до 3 000 $см^3$, с изменяемой скоростью вращения штока испарителя от 5 до 240 об./мин, с водяной баней с антикоррозионным покрытием объемом 5 $дм^3$ и с диапазоном температур от 20 до 100 °С	
Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом ТС (концентраторы) на 100, 250 $см^3$ и 4 000 $см^3$	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая стальная длиной 250 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18	
Насос диафрагменный, химически стойкий на 100 % с мощностью электропривода 245 Вт, предельным вакуумом 100 мбар/абс., с избыточным давлением 1 бар и скоростью откачки 34 $дм^3$/мин	
Предколонка хроматографическая стальная, длиной 20,0 мм, внутренним диаметром 3,9 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С8	
Стаканы стеклянные термостойкие объемом 100—500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4 000 $см^3$ и приемной конической колбой объемом 1 000 $см^3$	

Фильтры обеззоленные нейтральные, быстро фильтрующие диаметром 11 см, зольность одного фильтра 0,00072 г	ТУ 6-09-1678—86
Центрифуга лабораторная, настольная с максимальным рабочим числом оборотов 4 000 об./мин, с рабочим объемом ротора 200 $см^3$ × 4 ячейки, выбираемый временной диапазон работы от 0 до 100 минут и с набором полипропиленовых банок емкостью 200 $см^3$	
Шприц инъекционный многократного применения объемом 10 $см^3$	ГОСТ 22967—90

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 Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. 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—91.

5. Требования к квалификации операторов

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

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

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

7. Подготовка к выполнению определений

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

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

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

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

7.1.2. Очистка ацетона

Ацетон, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 часов. Затем ацетон сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей, прибавляют туда марганцовокислый калий из расчета 100 мг/дм^3. Ацетон перегоняют при температуре 56,2 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 56,2 °С, отбрасывают.

7.1.3. Приготовление бидистиллированной воды

Дистиллированную воду помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к ней марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм^3 и кипятят в течение 6 часов.

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

7.1.4. Очистка этилацетата

Этилацетат промывают равным объемом 5%-го раствора натрия углекислого (безводного), осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 12—24 часов. Затем этилацетат сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 аппарата для перегонки растворителей. Этилацетат перегоняют при температуре 77,1 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 77,1 °С, отбрасывают.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ

Для приготовления подвижной фазы используют свежеперегнанные ацетонитрил и бидистиллированную воду.

В плоскодонную колбу объемом 1 дм^3 помещают 450 см^3 ацетонитрила, 500 см^3 бидистиллированной воды и 1 см^3 муравьиной кислоты. Смесь тщательно перемешивают, пропускают через нее газообразный гелий со скоростью 20 см^3/мин в течение 5 мин, после чего помещают в ультразвуковую ванну для удаления растворенных газов на 1 мин.

7.2.2. Приготовление смеси для растворения проб

В плоскодонную колбу объемом 100 см^3 помещают 70 см^3 ацетонитрила и 30 см^3 бидистиллированной воды. Смесь тщательно перемешивают и используют для растворения проб и приготовления градуировочных растворов.

7.2.3. Приготовление градуировочных растворов

7.2.3.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией циантранилипрола 100,0 мкг/см^3. Взвешивают 10 мг циантранилипрола в мерной колбе объемом 100 см^3. Навеску растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.2.3.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией циантранилипрола 10,0 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 50 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной

характеристики. Стандартный раствор № 2 хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.2.3.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией циантранилипрола 1,0 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления стандартных растворов и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.2.3.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией циантранилипрола 0,5 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3. Стандартный раствор № 4 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.2.3.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией циантранилипрола 0,2 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 50 см^3 и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3. Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.2.3.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией циантранилипрола 0,1 мкг/см^3. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3. Стандартный раствор № 6 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.2.3.7. Стандартные растворы циантранилипрола в ацетонитриле с концентрациями 2,0; 1,0; 0,4 и 0,2 мкг/см^3 для внесения в образцы. Из стандартного раствора № 2 методом последовательного разведения ацетонитрилом готовят растворы, содержащие по 2,0; 1,0; 0,4 и 0,2 мкг/см^3 и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы. Стандартные растворы для внесения хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.2.3.8. Стандартные растворы циантранилипрола в ацетоне с концентрациями 2,0; 1,0; 0,4 и 0,2 мкг/см^3 для внесения в контрольные образцы растительных масел. Из стандартного раствора № 2 методом последовательного разведения ацетоном готовят растворы, содержащие по 2,0; 1,0; 0,4 и 0,2 мкг/см^3 и используют эти растворы для внесения в

контрольные образцы. Стандартные растворы для внесения хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.3. Установление градуировочной характеристики

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

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.6. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

7.4. Подготовка колонки с окисью алюминия для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения циантранилипрола на ней

7.4.1. Подготовка колонки с окисью алюминия для очистки экстракта

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 3 г окиси алюминия с зернением 40/250 меш и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. Непосредственно перед использованием колонку промывают 10 см^3 ацетонитрила.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения циантранилипрола на колонке с окисью алюминия

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора циантранилипрола в ацетонитриле с концентрацией 1,0 мкг/см^3 и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 10 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора и наносят на подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Исходный концентратор последовательно обмывают 10 см^3 ацетонитрила, затем двумя порциями (по 10 см^3 каждая) 0,1%-го раствора уксусной кислоты в ацетонитриле и тремя порциями (по 10 см^3) 1,0%-го раствора уксусной кислоты в ацетонитриле и каждую порцию последовательно наносят на колонку. Затем каждую порцию собирают отдельно в концентраторы объемом по 100 см^3 и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие циантранилипрол, полноту смывания с колонки и необходимый объем элюента.

Изучение поведения циантранилипрола на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии окиси алюминия.

7.5. Подготовка концентрирующих патронов № 1 для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения циантранилипрола на них

7.5.1. Подготовка концентрирующих патронов № 1 для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 $см^3$/мин (1—2 кап./с).

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

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 5. Элюат отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.5.2. Проверка хроматографического поведения циантранилипрола на концентрирующем патроне № 1

Из стандартного раствора, содержащего 1 мкг/$см^3$ циантранилипрола, отбирают 1 $см^3$, помещают в концентратор объемом 100 $см^3$ и упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 5 $см^3$ 0,1%-го водного раствора муравьиной кислоты, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Исходный концентратор последовательно обмывают тремя порциями по 5 $см^3$ каждая смеси ацетонитрила с 0,1%-м водным раствором муравьиной кислоты в соотношении 1 : 5. Элюат после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом 100 $см^3$, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие циантранилипрол, полноту смывания с колонки и необходимый объем элюента.

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

7.6. Подготовка и кондиционирование колонки для жидкостной хроматографии

Хроматографическую колонку с предколонкой устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют при температуре 30 °С и скорости потока подвижной фазы 1 $см^3$/мин 3—4 часа.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», № 2051—79 от 21.08.1979, а также в соответствии с ГОСТ 13586.3—83 «Зерно. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р ИСО 6497—11 «Корма для животных. Отбор проб», ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 8808—2000 «Масло кукурузное, ТУ», ГОСТ 22391—89 «Подсолнечник. Требования при заготовках и поставках», ГОСТ 1129—13 «Масло подсолнечное, ТУ», ГОСТ Р 53457—09 «Масло рапсовое, ТУ», ГОСТ 32190—13 «Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р 54752—11 «Огурцы свежие, реализуемые в розничной торговле. ТУ», ГОСТ 32284—13 «Морковь столовая свежая, реализуемая в розничной торговой сети. ТУ».

Пробы зеленой массы кукурузы, плодов огурцов и корнеплоды моркови 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.

Отобранные пробы зерна кукурузы, а также семян подсолнечника и рапса подсушивают до стандартной влажности и хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

Пробы кукурузного, подсолнечного и рапсового масла хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более 10 суток.

9. Выполнение определения

9.1. Корнеплоды моркови

9.1.1. Экстракция

Образец измельченных корнеплодов моркови массой 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, прибавляют 50 см^3 этилацетата и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну. Полученный экстракт фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в концентратор объемом 250 см^3. Экстракцию повторяют двумя порциями этилацетата объемом по 50 см^3 в тех же условиях. Экстракты объединяют в концентратор объемом 250 см^3 и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1, прибавляют 3 см^3 ацетона, обмывают стенки колбы, прибавляют 50 см^3 гексана и переносят в сухую делительную воронку объемом 250 см^3. Циантранилипрол экстрагируют тремя порциями ацетонитрила объемом по 20 см^3, интенсивно встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (ацетонитрил) объединяют в концентраторе объемом 250 см^3, пропуская его через слой безводного сульфата натрия, и объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.3. Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия

Сухой остаток, полученный по п. 9.1.2, растворяют в 10 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывают стенки концентратора и вносят на подготовленную колонку, элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают последовательно 10 см^3 ацетонитрила, затем двумя порциями по 10 см^3 каждая 0,1%-го раствора уксусной кислоты в ацетонитриле и вносят на колонку. Элюаты отбрасывают.

Циантранилипрол элюируют 20 см^3 1,0%-го раствора уксусной кислоты в ацетонитриле. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3 и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.4. Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1

Сухой остаток, полученный по п. 9.1.3, растворяют в 1 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 5 см^3

0,1%-го водного раствора муравьиной кислоты, перемешивают и вносят на подготовленный концентрирующий патрон № 1. Элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$. Исходный концентратор обмывают 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с 0,1%-м водным раствором муравьиной кислоты в соотношении 1 : 5. Элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$ и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.2. Плоды огурца

9.2.1. Экстракция

Образец измельченных плодов огурцов массой 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 $см^3$, прибавляют 50 $см^3$ ацетонитрила и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну. Ацетонитрильный экстракт фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в плоскодонную колбу объемом 250 $см^3$ с 10 г сухого хлористого натрия. Экстракцию повторяют двумя порциями ацетонитрила объемом по 50 $см^3$ в тех же условиях. Ацетонитрильные экстракты объединяют в колбе объемом 250 $см^3$ с 10 г сухого хлористого натрия, перемешивают и оставляют при комнатной температуре на 10 минут.

Объединенный экстракт из колбы переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$ (нерастворившуюся соль оставляют в колбе), оставляют до полного разделения слоев и нижний (водный) слой отбрасывают. Ацетонитрильный экстракт собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 $см^3$, осушитель обмывают 10 $см^3$ ацетонитрила, смыв объединяют с основным экстрактом и объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта как указано в п. 9.1.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей», 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия» и 9.1.4 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1».

Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.3. Зерно кукурузы

9.3.1. Экстракция и очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Образец измельченного зерна кукурузы массой 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 см^3, прибавляют 50 см^3 ацетонитрила и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну. Затем пробу центрифугируют в течение 5 минут при скорости 4 000 об./мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в делительную воронку объемом 250 см^3. Экстракцию повторяют еще два раза в тех же условиях, используя по 50 см^3 ацетонитрила. Ацетонитрильные экстракты объединяют в делительной воронке объемом 250 см^3.

К ацетонитрильному экстракту в делительной воронке прибавляют 50 см^3 гексана и интенсивно встряхивают 2 минуты. После полного разделения фаз отбрасывают выделившийся нижний водный слой и верхний гексановый слой, ацетонитрильный экстракт переносят в химический стакан объемом 200 см^3. Затем ацетонитрильный экстракт возвращают в делительную воронку и еще раз промывают 50 см^3 гексана в тех же условиях. Верхний слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см^3, осушитель обмывают 10 см^3 ацетонитрила, смыв объединяют с основным экстрактом и объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.3.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.3.1, прибавляют 3 см^3 ацетона, обмывают стенки колбы, прибавляют 50 см^3 дистиллированной воды и 10 см^3 насыщенного раствора соли, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом 250 см^3. Экстракт в делительной воронке промывают двумя порциями гексана объемом по 50 см^3, интенсивно встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 минуты. После полного разделения фаз отбрасывают верхний гексановый слой, нижний водный слой возвращают в делительную воронку, фильтруя его через ватный тампон.

Циантранилипрол экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 20 см^3, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлористый метилен) объединяют в концентраторе объемом

250 см^3, пропуская его через слой безводного сульфата натрия, и объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта как указано в п. 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия» и 9.1.4 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1».

Сухой остаток растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.4. Масло кукурузы

9.4.1. Экстракция и очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Из пробы кукурузного масла отбирают в стакан навеску массой 20 г и переносят ее в делительную воронку объемом 250 см^3 тремя порциями гексана объемом по 30 см^3. Циантранилипрол экстрагируют тремя порциями по 30 см^3 ацетонитрила, каждый раз интенсивно встряхивая воронку в течение 2 минут. Гексановый слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см^3, осушитель обмывают 10 см^3 ацетонитрила, смыв объединяют с основным экстрактом и объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30°С.

Далее проводят очистку экстракта как указано в п. 9.3.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей», 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия» и 9.1.4 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1».

Сухой остаток растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.5. Зеленая масса кукурузы

9.5.1. Экстракция и очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Образец измельченной зеленой массы кукурузы массой 5 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции, прибавляют 30 см^3 ацетонитрила и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну. Ацетонитрильный экстракт фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в делительную воронку объемом 250 см^3. Экстракцию повторяют двумя порциями ацетонитрила объемом по 30 см^3 в тех же условиях.

Ацетонитрильные экстракты объединяют в делительной воронке объемом 250 см^3.

К ацетонитрильному экстракту в делительной воронке прибавляют 50 см^3 гексана и интенсивно встряхивают 2 минуты. После полного разделения фаз отбрасывают выделившийся нижний водный слой и верхний гексановый слой, ацетонитрильный экстракт переносят в химический стакан объемом 200 см^3. Затем ацетонитрильный экстракт возвращают в делительную воронку и еще раз промывают 50 см^3 гексана в тех же условиях. Верхний слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см^3, осушитель обмывают 10 см^3 ацетонитрила, смыв объединяют с основным экстрактом и объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта как указано в п. 9.3.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей», 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия» и 9.1.4 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1».

Сухой остаток растворяют в 5 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.6. Семена подсолнечника и рапса

9.6.1. Экстракция и очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Образец измельченных семян подсолнечника (или рапса) массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 см^3, прибавляют 50 см^3 ацетонитрила и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну. Затем пробу центрифугируют в течение 5 минуты при скорости 4 000 об./мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в делительную воронку объемом 250 см^3. Экстракцию повторяют двумя порциями ацетонитрила объемом по 30 см^3 в тех же условиях. Ацетонитрильные экстракты объединяют в делительной воронке объемом 250 см^3.

К ацетонитрильному экстракту в делительной воронке прибавляют 50 см^3 гексана и интенсивно встряхивают 2 минуты. После полного разделения фаз отбрасывают выделившийся нижний водный слой и верхний гексановый слой, ацетонитрильный экстракт переносят в химический стакан объемом 200 см^3. Затем ацетонитрильный экстракт возвращают в делительную воронку и еще раз промывают 50 см^3 гексана в тех же условиях. Верхний слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт

собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см^3, осушитель обмывают 10 см^3 ацетонитрила, смыв объединяют с основным экстрактом и объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта как указано в п. 9.3.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей», 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия» и 9.1.4 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1».

Сухой остаток растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.7. Масло подсолнечника и рапса

9.7.1. Экстракция и очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Из пробы подсолнечного (или рапсового) масла отбирают в стакан навеску массой 10 г и переносят ее в делительную воронку объемом 250 см^3 тремя порциями гексана объемом по 30 см^3. Циантранилипрол экстрагируют тремя порциями по 30 см^3 ацетонитрила, каждый раз интенсивно встряхивая воронку в течение 2 минут. Гексановый слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см^3, осушитель обмывают 10 см^3 ацетонитрила, смыв объединяют с основным экстрактом и объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта как указано в п. 9.3.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей», 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия» и 9.1.4 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1».

Сухой остаток растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.8. Условия хроматографирования.

Хроматографическая система, включающая:

– хроматограф жидкостный, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °С, с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,005 единиц адсорбции на шкалу;

– 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 стальная длиной 250 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18.

Предколонка хроматографическая стальная длиной 20 мм, внутренним диаметром 3,9 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С8.

Температура колонки: 30 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода–муравьиная кислота в соотношении 450 : 500 : 1.

Скорость подачи подвижной фазы: 1,0 $см^3$/мин.

Длина волны: 265 нм.

Объем вводимой пробы 20 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2—20 нг.

10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется компьютерное программное обеспечение химического анализа, которое входит в хроматографическую систему.

Альтернативная обработка результатов

Содержание циантранилипрола в пробах рассчитывают по формуле без учета полноты извлечения вещества из проб:

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

X – содержание циантранилипрола в пробе, мг/кг;

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

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

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

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

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

P – содержание циантранилипрола 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:

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

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:

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

X – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

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

«*содержание вещества в пробе менее 0,01 мг/кг**».

* 0,01 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 циантранилипрола проводят при смене основных градуировочных растворов № 1, 2, 3, 4, 5 и 6 каждые 2 месяца, а также в начале и конце каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки,

содержание циантранилипрола в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,1 до 1,0 мкг/см^3.

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

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq 2{,}61, \text{ где}$$

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

C – известная концентрация градуировочного раствора циантранилипрола в смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

2,61 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 2,61 %, 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 циантранилипрола, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 7.3.

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \text{ где}$$

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

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

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

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

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

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

Приложение 1

Полнота извлечения циантранилипрола из плодов огурца, корнеплодов моркови, зеленой массы, зерна и масла кукурузы, семян и масла подсолнечника и рапса (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Циантранилипрол, мг/кг		Полнота определения, %
	внесено	обнаружено	
Плоды огурца	0,01	0,0076 ± 0,0001	75,8
	0,02	0,0150 ± 0,0003	75,2
	0,05	0,0389 ± 0,0011	77,8
	0,10	0,0785 ± 0,0009	78,5
Корнеплоды моркови	0,01	0,0076 ± 0,0002	76,2
	0,02	0,0153 ± 0,0003	76,3
	0,05	0,0379 ± 0,0016	75,8
	0,10	0,0778 ± 0,0007	77,8
Зеленая масса кукурузы	0,1	0,0764 ± 0,0018	76,4
	0,2	0,1492 ± 0,0016	74,6
	0,4	0,3053 ± 0,0035	76,3
	1,0	0,7559 ± 0,0035	75,5
Зерно кукурузы	0,01	0,0079 ± 0,0004	79,0
	0,02	0,0154 ± 0,0003	77,1
	0,05	0,0387 ± 0,0009	77,3
	0,10	0,0780 ± 0,0012	78,0
Масло кукурузы	0,01	0,0077 ± 0,0001	76,8
	0,02	0,0152 ± 0,0004	76,2
	0,05	0,0379 ± 0,0006	75,8
	0,10	0,0783 ± 0,0006	78,3
Семена подсолнечника	0,02	0,0150 ± 0,0004	74,8
	0,04	0,0298 ± 0,0008	74,5
	0,1	0,0762 ± 0,0012	76,2
	0,2	0,1533 ± 0,0024	76,6
Масло подсолнечника	0,02	0,0150 ± 0,0004	77,7
	0,04	0,0298 ± 0,0008	76,9
	0,10	0,0762 ± 0,0012	77,6
	0,20	0,1533 ± 0,0024	77,5
Семена рапса	0,02	0,0152 ± 0,0004	76,0
	0,04	0,0304 ± 0,0004	76,1
	0,1	0,0763 ± 0,0012	76,3
	0,2	0,1538 ± 0,0020	76,9
Масло рапса	0,02	0,0153 ± 0,0002	76,3
	0,04	0,0306 ± 0,0005	76,6
	0,1	0,0760 ± 0,0009	76,0
	0,2	0,1610 ± 0,0030	80,5

Определение остаточных количеств циантранилипрола в плодах огурца, корнеплодах моркови, зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в семенах и масле подсолнечника и рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3366—16

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 07.02.17

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,75
Тираж 125 экз. Заказ 8

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
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

gost.e-ecolog.ru