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

4.2. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Методические указания
МУК 4.1.2668—10, 4.1.2675—4.1.2679—10, 4.1.2683—4.1.2684—10, 4.1.2687—10, 4.1.2690—10, 4.1.2706—4.1.2709—10, 4.1.2768—10

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—228 с.

1. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 10.06.2010 № 1).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 2 августа 2010 г.

3. Введены впервые.

ББК 51.21

Верстка Е. В. Ломанова

Подписано в печать 25.02.11

Формат 60x88/16 Печ. л. 14,25

Тираж 200 экз. Заказ 46

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 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2011
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011

Содержание

Определение остаточных количеств клотианидина в воде, почве, зеленой массе, семенах и масле рапса, ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2668—10 4

Методика выполнения измерений остаточного содержания трифлоксистро-бина и его метаболита в ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2675—10 20

Методика выполнения измерений остаточного содержания тиаклоприда в зеленой массе, семенах и масле рапса, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2676—10 37

Методика выполнения измерений остаточного содержания протиоконазола по метаболиту протиоконазол-дестио в семенах, масле и зеленой массе рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2677—10 53

Определение остаточных количеств Пеноксулама в воде, почве, зерне и соломе риса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2678—10 70

Определение остаточных количеств гидразида малеиновой кислоты (малеинового гидразида) в почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2679—10 89

Методика выполнения измерений остаточного содержания триадименола в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2683—10 103

Методика выполнения измерений остаточного содержания тебуконазола в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2684—10 117

Методика выполнения измерений остаточного содержания мезосульфурон-метила в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых колосовых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2687—10 131

Методика выполнения измерений остаточного содержания спироксамина в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2690—10 149

Определение остаточных количеств эмамектина (эмамектина бензоата) в воде, почве, капусте, томатах, ягодах винограда и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2706—10 163

Измерение концентраций пикоксистробина в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2707—10 180

Определение остаточных количеств тирама в растительном масле методом газохроматографического парофазного анализа: МУК 4.1.2708—10 192

Измерение концентраций квинмерака в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2709—10 204

Определение остаточных количеств имидаклоприда в соке яблок и черной смородины, в масле кукурузы высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2768—10 216

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
17 ноября 2010 г.
Дата введения: 17 декабря 2010 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

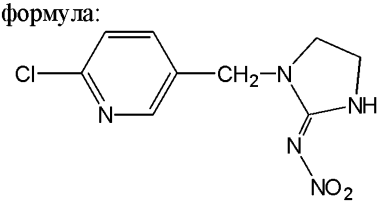
Определение остаточных количеств имидаклоприда в соке яблок и черной смородины, в масле кукурузы высокоэффективной жидкостной хроматографии*

Методические указания МУК 4.1.2768—10

Настоящие методические указания устанавливают метод измерения массовой концентрации имидаклоприда в яблочном, смородиновом соке и в кукурузном масле в диапазоне концентраций 0,01—0,1 мг/кг.

1. Вводная часть

Имидаклоприд.
Структурная формула:



1-(6-хлор-3-пиридилметил)-N-нитроимидазолидин-2-илиденамин (IUPAC)
1-[(6-хлор-3-пиридинил)метил]-N-нитро-2-имидазолидинимин (CAS)

* Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 14.10.2010 № 2).

$C_9H_{10}ClN_5O_2$

Мол. масса: 255,7

Химически чистый имидаклоприд представляет собой бесцветные кристаллы со слабым характерным запахом. Температура плавления 144 °С, давление паров 4×10^{-7} мПа (20 °С), 9×10^{-7} мПа (25 °С). Коэффициент распределения в системе н-октанол-вода K_{ow} lgP = 0,57 (21 °С). Растворимость (г/л) при 20 °С: в воде – 0,61; дихлорметане – 55; изопропаноле – 1,2; толуоле – 0,68; н-гексане < 0,1. Стабилен к гидролизу при pH 5——11.

Острая пероральная токсичность LD_{50} для крыс – 450 мг/кг. Острая дермальная токсичность (24 ч) для крыс LD_{50} > 5 000 мг/кг. Не ирритант для кожи и глаз (кролики). Острая ингаляционная токсичность LC_{50} (4 ч) для крыс > 5 323 мг/м^3 , 69 мг/м^3 воздуха (аэрозоль). LC_{50} (96 ч) для рыб – 211 (237) мг/л. Группа токсичности по EPA и ВОЗ – II. Мутагенной и тератогенной активности в стандартных тестах не обнаружено.

Область применения: Имидаклоприд – системный инсектицид и инсекто-протравитель группы неоникотиноидов. Эффективно уничтожает листовую тлю, белокрылку, минеров, трипсов, колорадского жука, долгоносиков на хлопчатнике, рисе, картофеле, кукурузе, сахарной свекле, овощных культурах, цитрусовых, косточковых и семечковых плодовых в течение вегетационного периода. Может использоваться для обработки, как почвы, так и надземных органов растений.

Гигиенические нормативы для имидаклоприда в России: ВМДУ имидаклоприда в смородине 0,07 мг/кг, в яблоках 0,5 мг/кг, в кукурузе (зерно) – 0,1 мг/кг.

2. Методика определения имидаклоприда в соке яблок и черной смородины, в масле кукурузы методом ВЭЖХ

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на определении имидаклоприда методом ВЭЖХ с использованием УФ-детектора после его извлечения из образцов органическим растворителем с последующей очисткой перераспределением между двумя несмешивающимися растворителями и на колонке с силикагелем.

2.1.2. 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 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, $\sigma_{Rл}$, %	Показатель воспроизводимости, σ_R, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности), ± δ, %
Сок яблок	0,01—0,10	6,5	8	8	15
Сок смородины	0,01—0,10	4,7	5,5	5	10
Масло кукурузы	0,01—0,10	4,5	5,2	5	10

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для полного диапазона концентраций (n = 20) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Объект анализа	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение S, %	Доверительный интервал среднего результата, ± %
Сок яблок	0,01	0,01—0,1	88,95	3,7	7,7
Сок смородины	0,01	0,01—0,1	85,53	2,7	5,6
Масло кукурузы	0,01	0,01—0,1	83,0	2,6	5,4

2.1.3. Избирательность метода

Избирательность метода определения имидаклоприда достигается условиями подготовки проб и хроматографического анализа.

2.2. Реактивы и материалы

Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86.
Ацетонитрил для ВЭЖХ, «В-230НМ» или хч	ТУ 6-09-3534—87
Бумажные фильтры «красная лента»	ТУ 6.091678—86
Вода бидистиллированная, деионизированная	ГОСТ 6709—79
Дихлорметан, хч	ТУ 6-09-3716—80
Изопропиловый спирт	ТУ 2632-015-11291058—95

Имидаклоприд, аналитический стандарт с содержанием д.в. 99,9 % (Sigma-Aldrich)	
Калий углекислый, хч	ГОСТ 4221—76
Калия перманганат	ГОСТ 20490—75
Кальция хлорид, хч	ГОСТ 4161—77
Кислота серная, хч	ГОСТ 4204—77
Натрий двууглекислый	ГОСТ 83—79
Натрий сернокислый безводный, ч, свежепрокаленный	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, чда	ГОСТ 4233—77
Натрия гидроксид, хч	ГОСТ 4328—77
н-Гексан, хч, свежеперегнанный	ТУ 2631-003-05807999—98
Подвижная фаза для ВЭЖХ: смесь ацетонитрил–вода (20 : 80, по объему)	
Силикагель для колоночной хроматографии 60 (0,040—0,063 mm) (Merck, Германия)	
Фосфора пентоксид, ч	МРТУ 6-09-5759—69
Элюент № 1 для колоночной хроматографии: смесь гексан–этилацетат (50 : 50, по объему)	
Элюент № 2 для колоночной хроматографии: смесь гексан–этилацетат (10 : 90, по объему)	
Этиловый эфир уксусной кислоты, чда	ГОСТ 22300—76

Допускается использование реактивов квалификацией не ниже указанных.

2.3. Приборы и посуда

Жидкостный хроматограф «Альянс» фирмы «Waters» с УФ детектором (Waters 2487) с дегазатором и автоматическим пробоотборником или аналогичный	
Колонка Symmetry C-18 (250 × 4,6) мм, 5 мкм (Waters, USA) или аналогичная	
Предколонка Waters Symmetry C-18	
Баня ультразвуковая «Серьга» или аналогичная	ТУ 3.836.008
Весы аналитические ВЛА-200 или аналогичные	ГОСТ 24104—2001
Мельница лабораторная зерновая ЛМЗ	ТУ 1-01-0593—79
Гомогенизатор	МРТУ 42-1505—63

Ротационный испаритель вакуумный Buchi R-205 или аналогичный	
Бидистиллятор	
pH-метр универсальный ЭВ-74	ГОСТ 22261—76
Насос водоструйный	МРТУ 42 861—64
Колбы плоскодонные на шлифах КШ500 29/32 ТС	ГОСТ 25336—82Е
Колбы круглодонные на шлифах КШ10 и КШ250 29-32 ТС	ГОСТ 25336—82Е
Воронки лабораторные В-75-110,	ГОСТ 25 336—82
Воронки делительные ВД-3-250 и 500	ГОСТ 8613—75
Цилиндры мерные на 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Колбы мерные на 25, 50, 100 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Пипетки на 1, 2, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 22292—74
Колонки стеклянные (25 × 1) см	

Допускается использование приборов и посуды с метрологическими характеристиками не ниже указанных.

2.4. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 6829—89 (СТ СЭВ 6534—88) «Смородина черная свежая. Требования при заготовке, поставке и реализации»; ГОСТ 27572—87 «Яблоки свежие для промышленной переработки»; ГОСТ 13634—90 «Кукуруза. Требования при заготовке и поставках». Пробы яблочного и смородинового сока хранят до анализа в морозильной камере при температуре не выше –18 °С в течение месяца, в холодильнике при температуре 0—4 °С в герметичной упаковке в течение недели. Пробы кукурузного масла хранят в холодильнике при температуре 0—4 °С в закрытой стеклянной таре не более 2 месяцев.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и очистка реактивов и растворителей

Органические растворители при необходимости перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. Гексан и хлористый метилен встряхивают с небольшими порциями концентрированной серной кислоты до прекращения окрашивания свежей порции кислоты, затем промывают водой, 2 %-ым раствором гидроксида натрия и снова водой, после чего растворители сушат над гидроксидом натрия и перегоняют. Ацетон перегоняют над перманганатом калия и поташем (на 1 $дм^3$ ацетона 10 г $KMnO_4$ и 2 г K_2CO_3). Ацетонитрил сушат над пентоксидом фосфора и перегоняют; отогнанный рас-

творитель повторно перегоняют над углекислым калием. Этилацетат промывают равным объемом 5 %-го раствора двууглекислого натрия, сушат над хлористым кальцием и перегоняют.

2.5.2. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа колонку (Symmetry C-18) кондиционируют в потоке подвижной фазы (1 $см^3$/мин) до стабилизации нулевой линии в течение 1—2 ч.

2.5.3. Приготовление растворов

Для приготовления насыщенного раствора хлорида натрия 380 г NaCl растворяют при нагревании в 1 000 $см^3$ дистиллированной воды, полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр «красная лента» и охлаждают до комнатной температуры.

Для приготовления 1М раствора NaOH 40 г едкого натра помещают в мерную колбу емкостью 1 000 $см^3$, растворяют при перемешивании в 600 $см^3$ дистиллированной воды и доводят объем раствора до метки.

Для приготовления 0,025М раствора NaOH 25 $см^3$ 1М раствора едкого натра помещают в мерную колбу емкостью 1 000 $см^3$ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Для приготовления подвижной фазы смешивают ацетонитрил с водой в соотношении 20 : 80 по объёму, используя мерные цилиндры.

Для приготовления **элюента № 1** в колбе на 1000 $см^3$ смешивают 500 $см^3$ н-гексана и 500 $см^3$ этилацетата.

Для приготовления **элюента № 2** в колбе на 1 000 $см^3$ смешивают 100 $см^3$ н-гексана и 900 $см^3$ этилацетата.

Приготовление основного и рабочих градуировочных растворов

Берут точную навеску имидаклоприда (50 мг), переносят в мерную колбу на 100 $см^3$, растворяют навеску в ацетонитриле и доводят до метки (основной раствор с концентрацией 0,5 мг/$см^3$). Градуировочные растворы с концентрациями 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 и 2,0 мкг/$см^3$ готовят методом последовательного разбавления по объему, используя раствор подвижной фазы (смесь ацетонитрил–вода (20 :80, по объему).

Основной раствор можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 1 месяца, градуировочные растворы – в течение суток.

При изучении полноты определения имидаклоприда используют ацетонитрильные растворы вещества. Растворы внесения с концентрациями 0,1 и 1,0 мкг/$см^3$ готовят из стандартного раствора с концентрацией 0,5 мг/$см^3$ методом последовательного разбавления по объему ацетонитрилом. Растворы для внесения в масло готовят из основного рас-

твора с концентрацией 0,5 мг/см^3 методом последовательного разбавления по объему изопропиловым спиртом.

2.5.4. Установление градуировочной характеристики

Для построения градуировочного графика (площадь пика – концентрация имидаклоприда в растворе) в хроматограф вводят по 20 мм^3 градуировочных растворов (не менее 3-х параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4-х точек по диапазону измеряемых концентраций), измеряют площади пиков и строят график зависимости среднего значения площади пика от концентрации имидаклоприда в градуировочном растворе (мкг/см^3).

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

$$\frac{\tilde{N} - \tilde{N}_{\hat{e}}}{\tilde{N}} \cdot 100 \le \lambda_{\hat{e}\hat{i}\hat{i}\grave{o}\grave{o}.}, \text{ где}$$

C – аттестованное значение массовой концентрации бифентрина в градуировочном растворе;

$C_к$ – результат контрольного измерения массовой концентрации бифентрина в градуировочном растворе;

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

2.5.5. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстракта

В нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 1 см помещают тампон из стекловаты, закрывают кран и вносят суспензию 5 г силикагеля в 30 см^3 смеси гексан–этилацетат (50 : 50, по объему). Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента. Колонку последовательно промывают 30 см^3 элюента № 2 и 30 см^3 элюента № 1 со скоростью 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

2.5.6. Проверка хроматографического поведения имидаклоприда на колонке с силикагелем

В круглодонную колбу емкостью 10 см^3 отбирают 0,1 см^3 стандартного раствора имидаклоприда с концентрацией 10 мкг/см^3. Отдувают растворитель током теплого воздуха (температура не выше 40 °С), остаток растворяют в 5 см^3 элюента № 1 и наносят на колонку. Колбу обмывают еще 5 см^3 элюента № 1 и также вносят на колонку. Промывают колонку 120 см^3 элюента № 1, которые отбрасывают, затем 100 см^3 элюента № 2 со скоростью 1—2 капли в секунду. Отбирают фракции по 10 см^3 каждая, упаривают, остаток растворяют в 2 см^3 подвижной фазы для ВЭЖХ (п. 2.5.3) и анализируют на содержание имидаклоприда (п. 2.6.4).

Фракции, содержащие имидаклоприд, объединяют, упаривают досуха, остаток растворяют в 2 см^3 подвижной фазы для ВЭЖХ и вновь анализируют (п. 2.6.4). Рассчитывают содержание имидаклоприда в элюате, определяя полноту вымывания вещества из колонки и необходимый для этого объем элюента.

Примечание: параметры удерживания имидаклоприда и сопутствующих экстрактивных веществ могут меняться при использовании новой партии сорбента и растворителей.

2.5.7. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения проводится в соответствии с требованиями стандартов и технической документации.

2.6. Проведение определения

2.6.1. Извлечение имидаклоприда из проб сока яблок и черной смородины

Перед проведением анализа пробу сока объёмом 20 см^3 доводят до объёма 100 см^3 дистиллированной водой. Пробу помещают в делительную воронку емкостью 500 см^3 и промывают гексаном трижды порциями по 30 см^3, встряхивая смесь каждый раз в течение 1—2 мин (верхний органический слой отбрасывают)*. Водную фазу экстрагируют трижды хлористым метиленом порциями по 30 см^3, встряхивая смесь каждый раз в течение 2—3 мин и собирая нижний органический слой. Объеди-

* В случае образования сравнительно стойких эмульсий для сокращения времени расслоения можно добавить в делительную воронку: на стадии промывки экстрактов гексаном – небольшое количество (до 2 см^3) этилового спирта, а на стадии переэкстракции из водного раствора в хлористый метилен - насыщенный раствор хлорида натрия (15—20 см^3).

нённый хлористометиленовый экстракт промывают в делительной воронке 0,025М раствором NaOH дважды порциями по 25 $см^3$, встряхивая смесь каждый раз в течение 1—2 мин и собирая нижний органический слой. Экстракт пропускают через слой безводного сульфата натрия (2 г), осушитель промывают 10—15 $см^3$ хлористого метилена. После этого экстракт выпаривают досуха на ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С. Дальнейшую очистку экстракта проводят на колонке с силикагелем по пункту 2.6.3.

Внимание! Отделение водного слоя следует производить только после полного расслоения жидкостей в делительной воронке.

2.6.2. Извлечение имидаклоприда из проб масла кукурузы

Навеску масла массой 20 г помещают в делительную воронку емкостью 250 $см^3$ и экстрагируют имидаклоприд трижды ацетонитрилом порциями по 30 $см^3$, встряхивая смесь каждый раз в течение 2—3 мин и собирая нижний органический слой. После этого экстракт выпаривают досуха на ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С. Дальнейшую очистку экстракта проводят на колонке с силикагелем по пункту 2.6.3.

Внимание! Отделение ацетонитрильного слоя следует производить только после полного расслоения жидкостей в делительной воронке.

2.6.3. Очистка на колонке с силикагелем

Сухой остаток в колбе, полученный при упаривании очищенных по п.п. 2.6.1 и 2.6.2 экстрактов растительных материалов количественно переносят двумя порциями смеси гексан–диэтиловый эфир (50 : 50, по объему) по 5 $см^3$ каждая в кондиционированную хроматографическую колонку (п. 2.5.5). Промывают колонку 100 $см^3$ элюента № 1 (для проб сока) или 120 $см^3$ элюента № 1 (для проб масла), которые отбрасывают. Имидаклоприд элюируют 70 $см^3$ элюента № 2, собирая элюат в грушевидную колбу емкостью 250 $см^3$. Раствор упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ подвижной фазы для ВЭЖХ и 20 $мм^3$ раствора вводят в жидкостный хроматограф.

2.6.4. Условия хроматографирования

Жидкостный хроматограф «Альянс» фирмы «Waters» с УФ-детектором (Waters 2487), снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки или другой с аналогичными характеристиками.

Рабочая длина волны 268 нм.

Предколонка Symmetry C18 для защиты аналитической колонки.

Колонка Symmetry C18 (250 × 4,6) мм, зернение 5 мкм (Waters, USA) или аналогичная.

Температура колонки (30 ± 1)°С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода в объемном соотношении 20 : 80.

Скорость потока элюента: 1 см^3/мин.

Объем вводимой пробы 20 мм^3.

Время удерживания имидаклоприда 12,2 ± 0,2 мин.

Линейный диапазон детектирования 0,1—2,0 мкг/см^3.

2.6.5. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки, содержание имидаклоприда в образцах сока или масла (X, мг/кг) вычисляют по формуле:

$$\tilde{O} = \frac{S_2 \cdot C \cdot V}{S_1 \cdot P}, \text{ где}$$

S_1 – площадь пика имидаклоприда в стандартном растворе, мм^2 (мв · с);

S_2 – площадь пика имидаклоприда в анализируемой пробе, мм^2 (мв · с);

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

P – навеска анализируемого образца, г, для сока – объём в см^3;

C – концентрация стандартного раствора имидаклоприда, мкг/см^3;

Содержание остаточных количеств имидаклоприда в анализируемом образце вычисляют как среднее из 2-х параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор имидаклоприда 2 мкг/см^3, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

3. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает придела 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.

4. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta \frac{\tilde{O}}{100}, \text{ где}$$

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 0,01 мг/кг*, где * – 0,01 мг/кг – предел определения).*

5. 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».

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

5.2. 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:

$$\Delta = \delta \frac{\tilde{O}}{100}, \text{ где}$$

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = X' - X - C_д, \text{ где}$$

X', X, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 4) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{ë,ð'} + \Delta^2_{ë,ð}}$$

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.

5.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости:

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

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

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

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

6. Требования техники безопасности

При проведении работы необходимо соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами (ГОСТ 12.1.005—88, ГОСТ 12.1.007 и 12.0.004).

При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа и работе с электроустановками соблюдать правила электробезо-

пасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03. Помещение должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91.

7. Требования к квалификации оператора

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации жидкостного хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 5.

8. Разработчики

Долженко В. И., Цибульская И. А., Черменская Т. Д., Ковров Н. Г. (ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений, Санкт-Петербург).

gost.e-ecolog.ru