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
2 августа 2010 г.
Дата введения: 2 августа 2010 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств эмамектина (эмамектина бензоата) в воде, почве, капусте, томатах, ягодах винограда и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии*

Методические указания МУК 4.1.2706—10

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовой концентрации эмамектина бензоата (далее эмамектина) в воде в диапазоне 0,0002—0,002 мг/дм^3, почве, капусте, томатах, ягодах винограда и виноградном соке в диапазоне 0,005—0,05 мг/кг.

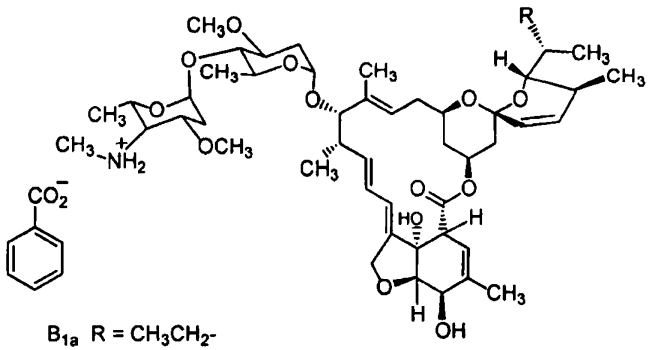
Эмамектин бензоат – смесь эмамектина бензоата B_{1a} и эмамектина бензоата B_{1b}. Содержание компонента B_{1a} не менее 90 %.

Эмамектин бензоат B_{1a} – *(10E,14E,16E,22Z)-(1R,4S,5′S,6S,6′S,8R,12S,13S,20R,21R,24S)*-6′-[(S)-*втро*-бутил]-21,24-дигидрокси-5′,11,13,22-тетраметил-2-оксо-(3,7,19-триоксатетрацикло[15.6.1.1^{4,8}.0^{20,24}] пентакоза-10,14,16,22-тетраен)-6-спиро-2′-(5′,6′-дигидро-2′Н-пиран)-12-ил 2,6-дидеокси-3-*О*-метил-4-*О*-(2,4,6-тридеокси-3-*О*-метил-4-метиламино-α-L-ликсо-гексопиранозил)-α-L-*арабино*-гексопиранозид.

Эмамектин бензоат B_{1b} – *(10E,14E,16E,22Z)-(1R,4S,5′S,6S,6′S,8R,12S,13S,20R,21R,24S)*-21,24-дигидрокси 6′-изопропил-5′,11,13,22-тетраметил-2-оксо-(3,7,19-триоксатетрацикло-[15.6.1.1^{4,8}.0^{20,24}] пентакоза-10,14,16,22-тетраен)-6-спиро-2′-(5′,6′-дигид-ро-2′Н-пиран)-12-ил2,6-дидеокси-3-*О*-

* Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 3.12.2009 № 3).

метил-4-*О*-(2,4,6-тридеокси-3-*О*-метил-4-метил-амино-α-L-ликсо-гексопиранозил)-α-L-*арабино*-гексопиранозид.



B_{1a} R = CH_3CH_2-

B_{1b} R = CH_3-

Компонент	R	Эмпирическая формула	Молекуляная масса
эмамектин бензоат B_{1a}	CH_2-CH_3	$C_{56}H_{81}NO_{15}$	1008,3
эмамектин бензоат B_{1b}	CH_3	$C_{56}H_{79}NO_{15}$	994,2

Эмамектин бензоат – кристаллический порошок, с органическим запахом, цвет от белого до грязно-белого. Температура плавления 141—146 °С (с термальным разложением при нагревании до 300 °С). Плотность от 1,2 г/см^3 (23 °С). Давление паров: 4×10^{-6} Па (25 °С). Растворимость в воде (при 25 °С): 0.31 г/дм^3 (дистиллированная вода, pH 6,5), 0,32 г/дм^3 (буферный раствор, pH 5), 0,024 г/дм^3 (буферный раствор, pH 7), 0,0001 г/дм^3 (буферный раствор, pH 9). Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 25 °С): октанол – 48, ацетон – 140, дихлорметан – > 500, этилацетат – 81, метанол – 270, толуол – 26, гексан – 0,077, циклогексан – 0,23. Коэффициент распределения н-октанол/вода $\log P_{ow}$ 3,0 ± 0,1 (pH 5), 5,0 ± 0,2 (pH 7), 5,9 ± 0,3 (pH 9). Гидролитически стабилен при pH 5—8 (25 °С). Через 6 недель при pH 9 (25 °С) отмечена деградация, DT_{50} 19,5 недель. Подвержен быстрой фотодеградации, DT_{50} (в исследовании квантового выхода фотолиза) – 0,89 дней.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс (самки) – 53 мг/кг, мышей (самки) – 120—165 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – > 2,12—4,44 мг/дм^3 (4 ч).

Область применения

Эмамектин – несистемный инсектицид кишечно-контактного действия для защиты томатов, виноградной лозы, капусты и других культур от широкого спектра личинок лепидоптеры.

Гигиенические нормативы: ПДК в воде водоемов – 0,005 мг/дм^3; ОДУ в почве – 0,07 мг/кг, МДУ в капусте – 0,7 мг/кг, томатах – 0,02 мг/кг, винограде – 0,05 мг/кг.

1. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и её составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (дм^3)	Показатель точности (граница относительной погрешности), $\pm \delta$, % $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Вода	от 0,0002 до 0,002 вкл.	100	7,4	20	24
Почва	от 0,005 до 0,01 вкл.	100	7,4	20	24
	более 0,01 до 0,05 вкл.	50	6,5	18	22
Капуста	от 0,005 до 0,01 вкл.	100	5,6	15	18
	более 0,01 до 0,05 вкл.	50	4,6	13	15
Томаты	от 0,005 до 0,01 вкл.	100	8,5	23	28
	более 0,01 до 0,05 вкл.	50	6,5	18	22
Ягоды винограда	от 0,005 до 0,01 вкл.	100	8,7	24	29
	более 0,01 до 0,05 вкл.	50	6,4	18	21
Виноградный сок	от 0,005 до 0,01 вкл.	100	7,3	20	24
	более 0,01 до 0,05 вкл.	50	7,2	20	24

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

Таблица 2

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	предел обнаружения, мг/кг ($дм^3$)	диапазон определяемых концентраций, мг/кг ($дм^3$)	среднее значение определения, %	стандартное отклонение, S, %	доверительный интервал среднего результата, %
Вода	0,0002	0,0002—0,002	83,1	5,6	± 3,0
Почва	0,005	0,005—0,05	77,8	5,1	± 2,7
Капуста	0,005	0,005—0,05	78,8	3,3	± 1,8
Томаты	0,005	0,005—0,05	84,6	5,3	± 2,8
Ягоды винограда	0,005	0,005—0,05	80,5	5,9	± 3,1
Виноградный сок	0,005	0,005—0,05	86,3	5,3	± 2,8

2. Метод измерений

Методика основана на определении эмамектина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с флуоресцентным детектором после экстракции эмамектина из проб воды дихлорметаном, почвы – смесью ацетонитрил–вода (в объемном соотношении 9 : 1), капусты, томатов, ягод винограда и виноградного сока – ацетонитрилом, очистки аликвоты экстракта на концентрирующих патронах Oazis® HLB, превращения вещества во флуорогенное (N-трифторацетилированное) производное.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с флуоресцентным детектором, фирмы «Agilent» (США)	Номер Госреестра 16193-06
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104

Колбы мерные 2-100-2, 2-500-2 и 2-1000-2	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 0,1, 1,0, 2,0, 5,0 и 10,0 $см^3$	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные 2-го класса точности вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ 1770
Пробоотборное устройство ПУ-4Э исп. 1 (ЗАО «ОПТЭК», г. Санкт-Петербург)	Номер Госреестра 14531-03
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 215—73Е
Цилиндры мерные 2-го класса точности, вместимостью 50, 500, 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Эмамектин бензоат, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 98,1 %, (фирма «Сингента»)	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326—76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709
1-N-метилимидазол, purem; ≥ 99 %, Fluka	
Трифторуксусный ангидрид, purem; ≥ 98,0 % (GC), Fluka	
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794

Допускается использование реактивов иных производителей с более высокой квалификацией, не требующих выполнения п. 7.1 (очистка растворителей).

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аллонж прямой с отводом для вакуума (для работы с концентрирующими патронами)	
Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851-78
Баня ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147
Воронки делительные, вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737
Воронки конусные диаметром 30—35 мм	ГОСТ 25336
Гомогенизатор	

Груша резиновая	
Колбы грушевидные на шлифе, вместимостью 20—25, 50 и 150 $см^3$	ГОСТ 9737
Колбы плоскодонные, вместимостью 50, 100, 250, 400—500 $см^3$	ГОСТ 9737
Лед	
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336
Патроны для твердофазной экстракции Oazis® HLB 3cc (60 mg), WAT094226, Lot No 077B37297C (Waters, США)	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы «Buchi», Швейцария	
Сито с диаметром отверстий 2 мм	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Eclipse XDB C18, зернение 5 мкм	
Центрифуга роторная, скорость вращения до 3 500 об./мин, объем стаканов 100 $см^3$	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа, вместимостью 50—100 $мм^3$	

Допускается применение другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе на должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые кон-

центрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

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

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление раствора орто-фосфорной кислоты, реактива для дериватизации, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление растворов для градуировки и внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка концентрирующих патронов Oazis® HLB.

7.1. Очистка растворителей

7.1.1. Ацетонитрил

Растворитель кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.1.2. Дихлорметан

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.2. Приготовление 0,1 %-го раствора орто-фосфорной кислоты

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ помещают 250—300 $м^3$ деионизованной воды, вносят 0,5 $см^3$ орто-фосфорной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

7.3. Приготовление реактива для дериватизации

Смешивают трифторуксусный ангидрид и свежеперегнанный ацетонитрил в объемном соотношении 1 : 2. Реактив годен в течение рабочего дня.

7.4. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 950 $см^3$ ацетонитрила и 50 $см^3$ 0,1 %-ного (по объему) раствора орто-фосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.5. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.4) при скорости подачи растворителя 1,3 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.6. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.6.1. Исходный раствор эмамектина для градуировки (концентрация 200 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,0200 г эмамектина, растворяют в 50—60 $см^3$ ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение 6-ти месяцев.

Растворы № 1—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

7.6.2. Раствор № 1 эмамектина для градуировки и внесения (концентрация 2 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 1 $см^3$ исходного раствора эмамектина с концентрацией 200 мкг/$см^3$ (п. 7.6.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение 6-ти месяцев.

Этот раствор используют для приготовления проб воды и почвы, капусты, томатов, винограда и сока с внесением эмамектина при оценке полноты извлечения вещества методом «внесено-найдено», а также контроле качества результатов измерений методом добавок.

7.6.3. Рабочие растворы № 2—5 эмамектина для градуировки (концентрация 0,01—0,1 мкг/$см^3$). В 4 мерные колбы вместимостью 100 $см^3$

помещают по 0,5, 1,0, 2,5 и 5,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1 с концентрацией 2 $мкг/см^3$ (п. 7.6.2), доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией эмамектина 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 $мкг/см^3$, соответственно.

Рабочие растворы сразу после приготовления помещают в морозильную камеру, где хранят при температуре –18 °С в течение 6-ти месяцев.

7.6.4. Рабочие растворы № 2а—5а флуорогенного производного эмамектина для градуировки (соответствуют концентрации эмамектина 0,01—0,1 $мкг/см^3$). В 4 градуированные пробирки вместимостью 10 $см^3$ вносят по 1 $см^3$ каждого из 4-х рабочих растворов эмамектина № 2—5 (п. 7.6.3), прибавляют по 0,1 $см^3$ 1-N-метилимидазола, перемешивают. Смесь охлаждают до 0—5 °С, помещая пробирки с ледяную баню, добавляют по каплям 0,3 $см^3$ реактива для дериватизации (приготовленного по п. 7.3), перемешивают и выдерживают час при комнатной температуре. Затем в каждую пробирку вносят по 0,6 $см^3$ деионизованной воды и 3 $см^3$ ацетонитрила, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2а—5а флуорогенного производного с концентрацией эмамектина 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 $мкг/см^3$, соответственно.

Рабочие растворы сразу после приготовления помещают в морозильную камеру, где хранят при температуре –18 °С в течение месяца.

7.7. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (единицы LU · с) от концентрации эмамектина в растворе ($мкг/см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам флуорогенного производного эмамектина № 2а—5а для градуировки.

В инжектор хроматографа вводят по 10 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5 Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

Устанавливают площади пиков флуорогенного производного основного компонента действующего вещества – эмамектина бензоата B_{1a}.

Градуировочную характеристику проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значение площадей отличается более, чем на 6 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.8. Подготовка концентрирующих патронов Oazis® HLB

Патрон устанавливают на аллонж с прямым отводом для вакуума и промывают с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом. Используют 1 $см^3$ метанола, затем 2 $см^3$ деионизированной воды со скоростью прохождения растворителей через патрон 1—2 капли в секунду. Патроны готовят непосредственно перед анализом.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТами Р 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», 1743.01—83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», 26950—89 «Почвы. Отбор проб», 1725—85 «Капуста белокочанная. ТУ», 26768—85 «Капуста белокочанная, свежая. ТУ», 1725—85 «Томаты свежие. ТУ», 25896-83 «Виноград свежий столовый. ТУ», 28472—90 «Виноград свежий ручной уборки для консервирования. Требования при заготовках и поставках», 26313—84 «Продукты переработки плодов и овощей», «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051-79 от 21.08.79).

Пробы воды анализируют в день отбора или замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильной камере при температуре –18 °С.

Образцы почвы подсушивают в темноте до постоянного веса, помещают в герметичную тару и хранят в защищенном от света месте при комнатной температуре не более недели.

Пробы капусты, томатов, ягод винограда хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более 5-ти дней, виноградный сок анализируют в день приготовления.

Для длительного хранения образцы почвы, растительной продукции и сока замораживают и хранят при температуре –18 °С.

Перед анализом воду фильтруют через неплотный бумажный фильтр, почву – просеивают через сито с диаметром отверстий 2 мм, капусту, томаты, виноград измельчают.

9. Выполнение измерений

9.1. Вода

9.1.1. Экстракция

Образец анализируемой воды объемом 100 см^3 (W) помещают в делительную воронку вместимостью 250 см^3, добавляют 30 см^3 хлористого метилена, интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения фаз нижний органический слой переносят в круглодонную колбу вместимостью 150 см^3. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще трижды порциями хлористого метилена по 30, 20 и 20 см^3. Отстоявшийся слой хлористого метилена (нижняя фаза) переносят в колбу с ранее полученным экстрактом.

Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С досуха. Для полного удаления следов влаги в колбу вносят 3—5 см^3 ацетонитрила и вновь упаривают.* Остаток в колбе растворяют в 2 см^3 ацетонитрила (V), помещая в ультразвуковую баню на 2 мин. Аликвоту полученного раствора объемом 1 см^3 с помощью пипетки переносят в градуированную пробирку вместимостью 10 см^3 и подвергают дериватизации по п. 9.1.2.

9.1.2. Дериватизация

К ацетонитрильному раствору, полученному по п. 9.1 или 9.2.2, прибавляют 0,1 см^3 1-N-метилимидазола, перемешивают. Смесь охлаждают до 0—5 °С, помещая пробирки с ледяную баню, добавляют по каплям 0,3 см^3 реактива для дериватизации (приготовленного по п. 7.3), перемешивают и выдерживают час при комнатной температуре. По окончании процесса в пробирку вносят 0,6 см^3 деионизованной воды и 3 см^3 ацетонитрила, тщательно перемешивают и анализируют в условиях хроматографирования, указанных в п. 9.5.

9.2. Почва

9.2.1. Экстракция

Образец сухо-воздушной почвы массой 10 г (m) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 50 см^3 смеси ацетонитрил–вода (9 : 1, по объему), гомогенизируют в течение 5 мин, затем помещают на механический встряхиватель на 15 мин. Пробе дают отстояться, затем переносят в центрифужный стакан и центрифугируют 5 мин

* Использование безводного сульфата натрия для осушения экстракта недопустимо, поскольку это ведет к полной потере вещества.

при 3 500 об./мин. Аликвоту надосадочной жидкости объемом 10 $см^3$ (1/5 часть экстракта) с помощью пипетки переносят в плоскодонную колбу вместимостью 50 $см^3$, добавляют 17 $см^3$ деионизованной воды, помещают на 2 мин в ультразвуковую баню, затем подвергают очистке по п. 9.2.2.

9.2.2. Очистка экстракта на концентрирующем патроне Oazis HLB

Пробу, полученную по п. 9.2.1 (почва), п. 9.3 (капуста, томаты, виноград) или 9.4 (виноградный сок), вносят с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом на концентрирующий патрон Oazis HLB 3cc(60mg), подготовленный по п. 7.8, со скоростью пропускания раствора 2—3 капли в секунду, не допуская пересыхания патрона. После нанесения пробы патрон промывают 2 $см^3$ смеси вода–ацетонитрил (7 : 3, по объему), пропуская растворитель до нижнего края сорбента, элюаты отбрасывают. Вещество элюируют с патрона 2 $см^3$ ацетонитрила, собирая элюат непосредственно в круглодоннную колбу для упаривания вместимостью 20—25 $см^3$. (при сборе элюата в пробирку и последующем переносе раствора в колбу для упаривания, пробирку необходимо обмыть дважды порциями ацетонитрила по 2—3 $см^3$). Растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С досуха, Для полного удаления следов влаги в колбу вносят 3—5 $см^3$ ацетонитрила и вновь упаривают. Остаток в колбе растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила (V), помещая в ультразвуковую баню на 2 мин и подвергают дериватизации по п. 9.1.2.

9.3. Капуста, томаты, ягоды винограда

Образец измельченной капусты, томатов или ягод винограда массой 10 г (m) помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, добавляют порцию ацетонитрила объемом 47 $см^3$ (капуста), 48 $см^3$ (томаты) или 45 $см^3$ (ягоды винограда), помещают на 3 мин в ультразвуковую баню, затем 15 мин встряхивают на механическом встряхивателе. Пробе дают отстояться, переносят в центрифужный стакан и центрифугируют 5 мин при 3 500 об./мин. Аликвоту надосадочной жидкости объемом 10 $см^3$ (1/5 часть экстракта) с помощью пипетки переносят в плоскодонную колбу вместимостью 50 $см^3$, добавляют порцию деионизованной воды объемом 18 $см^3$, (капуста), 19 $см^3$ (томаты), 17 $см^3$ (ягоды винограда), помещают на 2 мин в ультразвуковую баню, подвергают очистке по п. 9.2.2, затем дериватизации по п. 9.1.2.

9.4. Виноградный сок

Образец виноградного сока массой 10 г (*m*) помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, добавляют 40 $см^3$ ацетонитрила, помещают на 5 мин в ультразвуковую баню, затем 15 мин встряхивают на механическом встряхивателе. Пробу переносят в центрифужный стакан и центрифугируют 5 мин при 3 500 об./мин. Аликвоту надосадочной жидкости объемом 10 $см^3$ (1/5 часть экстракта) с помощью пипетки переносят в плоскодонную колбу вместимостью 50 $см^3$, добавляют 15 $см^3$ деионизованной воды, помещают на 2 мин в ультразвуковую баню, подвергают очистке по п. 9.2.2, затем дериватизации по п. 9.1.2.

9.5. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостный хроматограф с флуоресцентным детектором с переменной длиной волны

Хроматографическая колонка стальная, длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Eclipse XDB C18, зернение 5 мкм

Температура колонки: 35 °С

Длина волны: возбуждение 365 нм

эмиссия 470 нм

Объем вводимой пробы: 10 $мм^3$

Подвижная фаза: ацетонитрил–0,1 % орто-фосфорная кислота (95 : 5, по объему)

Скорость потока элюента: 1,3 $см^3$/мин

Ориентировочное время выхода

эмамектин бензоат B_{1b}-: 9,749—9,873 мин

эмамектин бензоат B_{1a}: 11,649—12,192 мин (основной пик)

Линейный диапазон детектирования: 0.02 –0.2 нг.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика флуорогенного производного эмамектина бензоата B_{1a} (основной пик), находят среднее значение, с помощью градуировочной характеристики определяют концентрацию эмамектина в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор флуорогенного производного эмамектина с концентрацией 0,1 мкг/$см^3$, разбавляют ацетонитрилом (не более чем в 10 раз).

10. Обработка результатов анализа

10.1. Вода

Содержание эмамектина в пробе (X, мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$\tilde{O} = \frac{\grave{A} \cdot V}{W}, \text{ где}$$

A – концентрация эмамектина в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с усредненной величиной площади хроматографического пика флуорогенного производного эмамектина бензоата B_{1a}, мкг/см^3;

V – объем экстракта, подготовленного для дериватизации, см^3;

W – объем анализируемого образца, см^3.

10.2. Почва, растительный материал

Содержание эмамектина в пробе рассчитывают по формуле:

$$\tilde{O} = \frac{\grave{A} \cdot V \cdot K}{m}, \text{ где}$$

A – концентрация эмамектина в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с усредненной величиной площади хроматографического пика флуорогенного производного эмамектина бензоата B_{1a}, мкг/см^3;

V – объем экстракта, подготовленного для дериватизации, см^3;

m – масса анализируемого образца, г;

K = 5, с учетом объема экстракта, взятого для анализа.

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 (дм^3);

r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2{,}8\sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta \text{ мг/кг (дм}^3\text{) при вероятности } P = 0{,}95, \text{ где}$$

$\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг (дм^3);

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг (дм^3);

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

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл. 1), %.

Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание вещества в пробе воды менее 0,0002 мг/дм^3, почвы, капусты, томатов, ягод винограда и виноградного сока – менее 0,005 мг/кг*»*

** – 0,0002 мг/дм^3 и 0,005 мг/кг – пределы обнаружения в воде, почве, капусте, томатах, ягодах винограда и виноградном соке, соответственно.*

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

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

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$\tilde{N}_{ä} \geq \Delta_{ë,\overline{O}} + \Delta_{ë,\overline{O}'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{ë,\overline{O}}$, $(\pm \Delta_{ë,\overline{O}'})$ – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно) мг/кг (дм^3), при этом:

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг (дм^3);

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

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл. 1), %

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$\hat{E}_{\hat{e}} = \bar{O}' - \bar{O} - \tilde{N}_{\hat{a}}, \text{ где}$$

$\bar{O}'$, $\bar{O}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг (дм^3);

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{\hat{e},\bar{O}'} + \Delta^2_{\hat{e},\bar{O}}}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($К_к$) 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 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 (дм^3);

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

14. Разработчики

Ракитский В. Н., Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Волкова В. Н. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана).

gost.e-ecolog.ru