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: 1 октября 2010 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

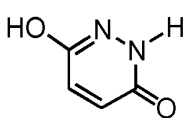
Определение остаточных количеств гидразида малеиновой кислоты (малеинового гидразида) в почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2679—10

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств Малеинового гидразида в почве в диапазоне 4,0—40,0 мг/кг.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 6-гидрокси-2Н-пиридазин-3-он.

Структурная формула:



Молекулярная масса: 112,1.

Эмпирическая формула: $C_4H_4N_2O_2$.

Цвет, запах: химически чистый Малеиновый гидразид представляет собой твердый белый порошок без запаха.

Температура плавления: 298—300 °С.

Давление паров: $< 1 \times 10^{-2}$ Па (при 25 °С).

Коэффициент распределения октанол-вода: $K_{ow}\log P$ = 1,97 (pH 7) – 0,56 (неионизированный при 25 °С).

Плотность: 1,61 г/мл.

Растворимость в воде: 4,417 г/л (pH 4,3; 25 °С), 144 г/л (pH 7; 20 °С), 145,8 г/л (pH 9; 20 °С).

Растворимость в органических растворителях: метанол – 4,179 г/л, толуол – менее 1 мг/л, гексан – менее 1 мг/л, ацетон – 188 мг/л, этилацетат – 35,9 мг/л, 1,2-дихлорэтан – менее 4 мг/л.

Устойчив к гидролизу при pH 3,6 и 9 (при 45 °С).

Разлагается светом $ДТ_{50}$ = 58 дней (pH 5,7; 25 °С).

Разлагается окислителями и сильными кислотами, при хранении в упаковке при комнатной температуре стабилен более 1 года.

Слабая кислота: pKa – 5,62 (при 20 °С).*Краткая токсикологическая характеристика*

Малеиновый гидразид относится к мало опасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс более 5 000 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для кроликов более 5 000 мг/кг), но к умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛС_{50}$ для крыс (4 ч) 4 мг/м^3).

Область применения

Малеиновый гидразид – регулятор роста растений, проникает в растения через листья и корни, переходя в ксилему и флоэму. Эффективен как ингибитор деления клеток в меристематических тканях, но не препятствует росту клеток. Также обладает небольшой гербицидной активностью.

Малеиновый гидразид используется для подавления роста травы по краям дорог, на набережных, местах отдыха, а также для замедления роста кустарников и деревьев. Ингибирует прорастание картофеля, лука, свеклы, брюквы и моркови при хранении. Используется как гербицид в смеси с 2,4-D. Норма расхода 1,2—5,4 кг/га.

В России для гидразида малеиновой кислоты установлены следующие гигиенические нормативы: ПДК в почве – 4,0 мг/кг; МДУ в клубнях картофеля, корнеплодах моркови, свеклы сахарной и столовой, луке-репке, чесноке, томатах, арбузах, табаке – 8,0 мг/кг.

1. Метрологическая характеристика метода

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности P = 0,95 не превышает значений, приведенных в 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 Малеинового гидразида

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, %
Почва	4,0—40,0 вкл	25	3,7	10,4	12,4

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для Малеинового гидразида

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	предел обнаружения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, S, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Почва	4,0	4,0—40,0	75,92	3,6	± 0,66

2. Метод измерений

Метод основан на определении Малеинового гидразида методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием диодно-матричного детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем и очистки экстракта на концентрирующих патронах Диапак С16.

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

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность обеспечивается подбором состава подвижной фазы, использованием специфической длины волны спектра поглощения и выбором колонок различной полярности.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические «OHAUS», EP 114 с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г, класс точности по ГОСТ 24104-1 – специальный (I)	
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г «ACCULAB» V600, соответствуют классу точности по ГОСТ 24104-1 – средний (III)	
Колбы мерные на 25, 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Хроматограф жидкостной Agilent 1200 LCMS с диодно-матричным детектором G1315B	номер госрегистрации 16193—06
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Малеиновый гидразид, CAS 123-33-1, аналитический стандарт чистотой не менее 98,0 %	
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода бидистиллированная (бидистиллят), деионизированная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709—72
Гелий марки «А»	ТУ 51-940—80
Калий марганцовокислый, хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый, чда	ГОСТ 5820—78
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Кислота соляная, хч	ГОСТ 857—95
Кислота муравьиная, чда	ГОСТ 5848—73
Натрия гидрокарбонат, хч	ГОСТ 2156—76
Патроны концентрирующие Диапак-С 16 (0,6 г)	ТУ 4215-002-05451931—94
Спирт метиловый (метанол), хч	ГОСТ 6995

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Алонж прямой с отводом для вакуума (АО-14/23) для работы с концентрирующими патронами Диапак С 16	ГОСТ 25336—82
Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1»	
Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат. № 3120-0250, NALGENE	
Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OLSZTYN UM-4	
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 Rota vapor R110 Buchi с водяной баней	
Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 $см^3$, и 4 000 $см^3$ ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, Symmetry Shield RP18, зернение 5 мкм, фирма «Waters»	
Насос диафрагменный FT.19 фирмы KNF Neu Laboport	
Предколонка хроматографическая стальная, Zorbax Eclipse XDB-C8, длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, зернение 5 мкм, фирма «Agilent»	
Сито лабораторное с полотном из латуни или нержавеющей стали с размером ячеек 1 мм	ГОСТ 3826—82 и ГОСТ 6613—86
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 бумажные, «красная лента»	ТУ -6-09-1678—86

Фильтры для очистки растворителей, диаметром 20 мм с отверстиями пор 20 мкм, фирма «Waters»	
Фильтр-патроны для шприцев Cromafil-PET 20/25 с размером пор 0,20 мкм	
Центрифуга MPW-350e с набором полипропиленовых банок емкостью 200 $см^3$	
Шприц инъекционный однократного применения объемом 10 $см^3$	ГОСТ 24861—91 (ИСО 7886—84)

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на 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 не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно- допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

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

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка концентрирующих патронов для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на патронах, построение калибровочной кривой.

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 метанола

Метанол, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный углекислый калий из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 часов. Затем метанол фильтруют через фильтр «красная лента»в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей.

Метанол перегоняют при температуре 65 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 64,7 °С отбрасывают.

7.1.3. Приготовление бидистиллированной воды

Дистиллят помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему 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.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ

Для приготовления подвижной фазы используют свежеперегнанный ацетонитрил, очищенную воду и муравьиную кислоту.

В плоскодонную колбу объемом 1 000 см^3 помещают 990 см^3 ацетонитрила, 10 см^3 очищенной воды и 4 см^3 муравьиной кислоты. pH дол-

жен быть 2—2,2. 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 градуировочных растворов

7.2.2.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией Малеинового гидразида 1,0 мг/$см^3$. Взвешивают 50 мг Малеинового гидразида в мерной колбе объемом 50 $см^3$. Навеску растворяют в подвижной фазе и доводят объем до метки подвижной фазой. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и построения калибровочной кривой.

7.2.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией Малеинового гидразида 100,0 мкг/$см^3$. Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 10 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 100 $см^3$ и доводят объем до метки подвижной фазой. Стандартный раствор № 2 используется для построения калибровочной кривой.

7.2.2.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией Малеинового гидразида 20,0 мкг/$см^3$. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 10 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 50 $см^3$ и доводят объем до метки подвижной фазой. Стандартный раствор № 3 используется для построения калибровочной кривой.

7.2.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией Малеинового гидразида 10,0 мкг/$см^3$. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 10 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 100 $см^3$ и доводят объем до метки подвижной фазой. Стандартный раствор № 4 используется для построения калибровочной кривой.

7.2.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией Малеинового гидразида 5,0 мкг/$см^3$. Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 5 $см^3$, помещают в мерную колбу объемом 10 $см^3$ и доводят объем до метки подвижной фазой. Стандартный раствор № 5 используется для построения калибровочной кривой.

7.2.2.6. Стандартные растворы с концентрацией Малеинового гидразида 400, 200, 80 и 40 мкг/$см^3$ для внесения в образцы. Методом последовательного разведения подвижной фазой стандартных растворов № 1 и № 2 готовят растворы, содержащие по 400, 200, 80, 40 мкг/$см^3$ и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы почвы.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Малеинового гидразида в растворе

(мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 100,0; 20,0; 10,0 и 5,0 мкг/см^3. В инжектор хроматографа вводят по 5 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2. Осуществляют не менее 5-ти параллельных измерений.

7.4. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С16 для очистки экстрактов

7.4.1. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С16 для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 см^3/мин.

Патрон Диапак С16 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 подвижной фазы. Элюаты отбрасывают. Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения Малеинового гидразида на концентрирующих патронах Диапак С16

Из стандартного раствора Малеинового гидразида в подвижной фазе, содержащего 40 мкг/см^3, отбирают 1 см^3, помещают в цилиндр объемом 10 см^3, прибавляют 6 см^3 подвижной фазы, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 5 см^3 подвижной фазы и хроматографируют. Исходный цилиндр обмывают 10 см^3 подвижной фазы и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 5 см^3 подвижной фазы и хроматографируют. Определяют фракции, содержащие Малеиновый гидразид и полноту смывания с колонки.

7.5. Подготовка и кондиционирование колонки для жидкостной хроматографии

Хроматографическую колонку Symmetry Shield RP18 с предколонкой Zorbax Eclipse 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, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», № 2051-79 от 21.08.79, а также в соответствии с ГОСТ 1743.01—83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 26950—89 «Почвы. Отбор проб».

Для длительного хранения пробы почвы подсушивают при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Сухие почвенные образцы могут храниться в темной таре в течение года. Перед анализом сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

9. Проведение определений

9.1. Почва

9.1.1. Экстракция

Пробу почвы массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 $см^3$, прибавляют к ней 10 $см^3$ воды и выдерживают 10 мин при комнатной температуре. Малеиновый гидразид экстрагируют 30 $см^3$ метанола, добавляя каждый раз при экстракции по 1 $см^3$ 0,1 н соляной кислоты. Экстагируют в течение 5 минут в ультразвуковой ванне и 30 мин на шейкере. Затем пробу центрифугируют в течение 5 мин на скорости 4 000 оборотов в минуту. Супернатант фильтруют в коническую колбу объемом 250 $см^3$ через ватный тампон. Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 30 $см^3$ метанола и по 1 $см^3$ 0,1 н соляной кислоты и помещая каждый раз на 5 мин в ультразвуковую ванну и на 30 мин на шейкер. Пробы центрифугируют, фильтруют, экстракты объединяют в конической колбе объемом 250 $см^3$. Объединенный экстракт фильтруют через фильтр «красная лента» в концентратор объемом 250 $см^3$ и упаривают на роторном вакуумном испарителе до водного остатка (2—2,5 мл).

К водному остатку добавляют 6 мл подвижной фазы и фильтруют через плотный ватный тампон в цилиндр на 10 $см^3$.

9.1.2. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С16.

Полученный в п. 9.1.1 раствор наносят на подготовленный патрон Диапак С16, элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$. Патрон промывают 10 $см^3$ подвижной фазы, элюаты объединяют в концентраторе объемом 100 $см^3$.

После очистки элюат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 5 см^3 подвижной фазы, фильтруют от механических примесей на фильтр-патроне для шприцев Cromafil-PET 20/25 с размером пор 0,20 мкм и 5 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.2. Условия хроматографирования

Хроматограф жидкостной Agilent 1200 LCMS с диодно-матричным детектором G1315B с изменяемой длиной волны.

Колонка стальная Symmetry Shield RP18, 250 мм × 4,6 мм, зернение 5 мкм, фирма «Waters».

Предколонка стальная Zorbax Eclipse XDB-C8, 12,5 мм × 2,1 мм, зернение 5 мкм, фирма «Agilent».

Температура колонки: 30 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода–муравьиная кислота в соотношении 1 : 99 : 0,4.

Длина волны: 300 нм.

Время удерживания Малеинового гидразида: 4,9 мин ± 3 %.

Чувствительность не менее 100 mAU (миллиединиц абсорбции) на шкалу.

Объем вводимой пробы: 5 мм^3.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2—20 нг

10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение химического анализа Agilent Technologies ChemStation for LC 3D.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание Малеинового гидразида рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{S_{ïð} \cdot A \cdot V}{100 \cdot S_{ñò} \cdot m} Ð, \text{ где}$$

X – содержание Малеинового гидразида 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 Малеинового гидразида в аналитическом стандарте, %.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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:

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

$\overline{X}$ - среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$$\Delta = \delta \frac{\overline{O}}{100}$$

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 4,0 мг/кг*»*

* – *4,0 мг/кг – предел обнаружения*.

13. Контроль качества результатов измерений

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

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

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$\tilde{N}_д = \Delta_{ë,\bar{O}} + \Delta_{ë,\bar{O}'}, \text{ где}$$

$\pm\Delta_{ë,\bar{O}}$, $(\pm\Delta_{ë,\bar{O}'})$ –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;

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$\hat{E}_ê = \bar{O}' - \bar{O} - \tilde{N}_д, \text{ где}$$

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

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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 двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

$$\frac{2 \cdot |\tilde{O}_1 - \tilde{O}_2| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \le R \text{, где} \qquad (3)$$

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

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

14. Разработчики

Калинин В. А., профессор, канд. с-х. наук, Довгилевич Е. В., ст. н. сотр., канд. биол. наук, Довгилевич А. В., ст. н. сотр., канд. хим. наук, Щербинкина Е. Н., инженер (Российский государственный аграрный университет МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (495) 976-37-68, факс: (495) 976-43-26).

Приложение 1

Полнота извлечения Малеинового гидразида из почвы (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено, мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Полнота определения, %
Почва	4,0	3,08 ± 0,012	77,1
	8,0	5,98 ± 0,062	74,8
	20,0	15,48 ± 0,127	77,4
	40,0	29,76 ± 0,221	74,4

gost.e-ecolog.ru