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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2917—4.1.2919—11; 4.1.2926—11; 4.1.2936—11

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21+51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—91 с.

1. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 2.06.2011 № 1).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 12 июля 2011 г.

3. Введены в действие с момента утверждения.

4. Введены впервые.

ББК 51.21+51.23

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

Содержание

Определение остаточных количеств Тритиконазола в семенах и масле сои методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2917—11 4

Определение остаточных количеств Хлорпирифоса в зерне и соломе пшеницы, яблоках и яблочном соке, семенах и масле рапса, клубнях картофеля методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2918—11 21

Определение остаточных количеств Аминопиралида в зеленой массе, зерне и масле кукурузы, семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2919—11 41

Определение остаточных количеств Хлорпирифос-метила в зеленой массе и корнеплодах сахарной свеклы, семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2926—11 63

Определение остаточных количеств эмамектина (эмамектина бензоата) в яблоках и яблочном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2936—11 79

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
12 июля 2011 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

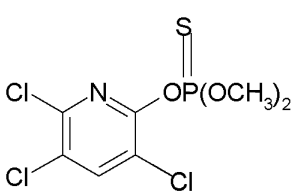
Определение остаточных количеств Хлорпирифос-метила в зеленой массе и корнеплодах сахарной свеклы, семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2926—11

Свидетельство о метрологической аттестации № 0090.05.05.11 от 11.05.2011.

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств Хлорпирифос-метила в зеленой массе и корнеплодах сахарной свеклы, семенах и масле рапса в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг.

Название по ИЮПАК: O,O-диметил O-(3,5,6-трихлор-2-пиридил) тиофосфат.



Эмпирическая формула: $C_7H_7Cl_3NO_3PS$.
Молекулярная масса: 322,5.
Агрегатное состояние: кристаллический порошок.
Цвет, запах: белый, со слабым запахом меркаптана.
Давление насыщенного пара: 3,0 мПа (при 25 °С).

Коэффициент распределения в системе октанол/вода: $K_{ow}\log P = 4{,}24$.

Растворимость в воде: 2,6 мг/дм^3 (20 °С).

Растворимость в органических растворителях (г/кг, при 20 °С): в метаноле – 190, в ацетоне – более 400, в гексане – 120.

Хлорпирифос-метил в водных растворах гидролизуется с образованием 3,5,6-трихлор-2-пиридинола и О,О-диметилфосфата, период полураспада при 25 °С при pH 4 – 27 дней, при pH 8 – 9 дней. Фотолиз $ДТ_{50}$ 1,8 дня.

Краткая токсикологическая характеристика: Хлорпирифос-метил относится к веществам мало опасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс более 3 000 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 3 700 мг/кг), к опасным по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ (4 ч) для крыс более 670 мг/м^3 воздуха).

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 Хлорпирифос-метила

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, %
Зеленая масса сахарной свеклы	0,02—0,1	50	2,20	6,12	8,56
	0,1—0,2	25	2,55	7,08	9,91
Корнеплоды сахарной свеклы	0,02—0,1	50	2,43	6,76	9,46
	0,1—0,2	25	2,81	7,82	10,95
Семена рапса	0,02—0,1	50	2,77	7,70	10,78
	0,1—0,2	25	2,85	7,93	11,10
Масло рапса	0,02—0,1	50	1,42	3,95	5,53
	0,1 – 0,2	25	2,09	5,80	8,13

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для Хлорпирифос-метила

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, ±, %
Зеленая масса сахарной свеклы	0,02	0,02—0,2	89,06	2,47	1,03
Корнеплоды сахарной свеклы	0,02	0,02—0,2	90,06	2,61	1,10
Семена рапса	0,02	0,02—0,2	86,89	2,56	1,04
Масло рапса	0,02	0,02—0,2	89,24	2,45	1,02

2. Метод измерения

Метод основан на определении Хлорпирифос-метила методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов после экстракции его из образцов ацетонитрилом и очистки экстракта на колонках с окисью алюминия.

Идентификация проводится по времени удерживания двух характерных пиков, а количественное определение – методом абсолютной калибровки по сумме двух характерных пиков.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность обеспечивается путем подбора капиллярной колонки и условий программирования температуры.

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 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микрошприц для газовой хроматографии «Hamilton, 1700», объем 10 $мм^3$, фирма «SUPELCO», кат. № 20972	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
pH-метр/милливольтметр pH-150 0…14 pH; ± 1 999 мВ, номер госрегистрации № 10663	
Хроматограф газовый HP6890 Series GC System с детектором по захвату электронов (ЭЗД), регистрационный номер в государственном реестре средств измерения № 201/978	
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Хлорпирифос-метил, CAS 5598-13-0, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,2 %, фирма Dr. Ehreustorfer GmbH, аккредитованная по ИСО 9001:2000	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Алюминий окись для хроматографии, ч	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 марки «А»	ТУ-51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцово-кислый, чда	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Полиэтиленгликоль 400 для газовой хроматографии, CAS 25322-68-3, фирма «Merck», кат. № 109726	
Эфир диэтиловый, ФС 42-3643-98	

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1»	
Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат. №3120-0250, фирма «NALGENE»	
Блок нагревательный для виал, Dri-Block DB-3, фирмы Tecam, или песчаная баня	
Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OLSZTYN UM-4	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Виалы (пузырьки) с тефлоновыми прокладками емкостью 40 $см^3$, кат. № Z 27,702-9, фирма «Aldrich»	
Воронки делительные на 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней B-480, фирма «Buchi»	
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, капиллярная кварцевая Rtx®-1 (100 % диметилполисилоксана), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма «Restek»	
Насос диафрагменный FT.19, фирма «KNF Neu Laboport»	
Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—2 000 $см^3$	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

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 газовый 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 и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование, 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 определению

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка колонок с окисью алюминия для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках с окисью алюминия, 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 ч. 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 помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцово-кислый калий из расчета 1 г/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 марганцово-кислый калий из расчета 1 г/дм^3 и кипятят в течение 6 ч.

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 рабочих растворов

7.2.1.1. Приготовление 1 %-го раствора полиэтиленгликоля.

Мерной пипеткой отбирают 1 см^3 полиэтиленгликоля и переносят в мерную колбу на 100 см^3, добавляют 50 см^3 диэтилового эфира. Раствор перемешивают и доводят эфиром объем в колбе до метки.

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов.

7.2.2.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией Хлорпирифос-метила 1,0 мг/см^3.

Взвешивают 50 мг Хлорпирифос-метила в мерной колбе объемом 50 см^3. Навеску растворяют в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и

установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике не более 6 месяцев.

7.2.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией Хлорпирифосметила 10,0 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике не более 4 месяцев.

7.2.2.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией Хлорпирифосметила 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 гексаном. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления стандартных растворов и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 3 хранится в холодильнике не более 4 месяцев.

7.2.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией Хлорпирифосметила 0,2 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 2 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки гексаном. Стандартный раствор № 4 используется для приготовления стандартных растворов и установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике не более 7 дней.

7.2.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией Хлорпирифосметила 0,1 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки гексаном. Стандартный раствор № 4 используется для приготовления стандартных растворов и установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике не более 7 дней.

7.2.2.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией Хлорпирифоса 0,05 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 5 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки гексаном. Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике не более 7 дней.

7.2.2.7. Стандартный раствор № 7 с концентрацией Хлорпирифоса 0,02 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки гексаном.

Стандартный раствор № 6 используется установления градуировочной характеристики и хранится в холодильнике не более 7 дней.

7.2.2.8. Стандартные растворы Хлорпирифос-метила с концентрацией 2, 1, 0,5, 0,2 мкг/см^3 для внесения в образцы.

Методом последовательного разведения ацетоном стандартного раствора № 2 готовят растворы, содержащие по 2,0; 1,0; 0,5, 0,2 мкг/см^3 Хлорпирифос-метила и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Хлорпирифос-метила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 0,2; 0,1; 0,05 и 0,02 мкг/см^3.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.4. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

7.4. Подготовка колонки с окисью алюминия для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Хлорпирифос-метила 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 ацетона.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения Хлорпирифос-метила на колонке с окисью алюминия

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора Хлорпирифос-метила в гексане с концентрацией 0,2 мкг/см^3 и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 10 см^3 ацетона, тщательно обмывают стенки концентратора и наносят на подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор объемом по 100 см^3 и выпаривают с добавлением 1 см^3 1 %-го раствора полиэтиленгликоля досуха при температуре не выше 30 °С.

Исходную колбу обмывают еще пятью порциями ацетона объемом 10 см^3 каждая и последовательно вносят их на колонку. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы объемом по 100 см^3 и выпаривают

досуха с добавление 1 см^3 1 %-го раствора полиэтиленгликоля на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 1 см^3 гексана и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие Хлорпирифос-метил, полноту смывания с колонки и необходимый объём элюента.

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

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 по ГОСТ 27262—87 «Корма растительного происхождения. Методы отбора проб» и ГОСТ Р 52647—2006 «Свекла сахарная. ТУ», ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р 53457—2009 «Масло рапсовое, ТУ», ГОСТ Р 52062—2003 «Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб».

Пробы зеленой массы и корнеплодов сахарной свеклы хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0—4 °С не более суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в морозильной камере при температуре –18 °С до 2-х лет.

Пробы семян рапса хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

Пробы масла рапса хранят в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре 0—4 °С.

9. Подготовка проб и выполнение измерений

9.1. Зеленая масса и корнеплоды сахарной свеклы

9.1.1. Экстракция

Образец измельченной зеленой массы или корнеплодов сахарной свеклы массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, добавляют 50 см^3 ацетонитрила и помещают на 30 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в коническую колбу объемом 250 см^3 с 5 г хлористого натрия через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 30 см^3 ацетонитрила и помещая каждый раз на 15 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в конической колбе

с хлоридом натрия, перемешивают и выдерживают при комнатной температуре 10 мин.

Затем содержимое колбы (без не растворившейся соли) переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$ и выдерживают 5 мин. Выделившуюся нижнюю водную фазу отбрасывают, а верхний ацетонитрильный экстракт собирают в концентратор объемом 250 $см^3$ через слой безводного сульфата натрия и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия

Сухой остаток в концентраторе, полученный в п. 9.1.1, растворяют в 10 $см^3$ ацетона и наносят на заранее подготовленную колонку, элюат собирают. Исходную колбу обмывают еще двумя порциями ацетона по 10 $см^3$ каждая, и наносят последовательно на колонку. Элюаты объединяют в концентраторе объемом 100 $см^3$ и выпаривают досуха с добавлением 1 $см^3$ 1 %-го раствора полиэтиленгликоля на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 10 $см^3$ гексана и 1 $мм^3$ вводят в хроматограф.

9.2. Семена рапса

9.2.1. Экстракция

Образец измельченных семян рапса 10 г помещают в полипропиленовую банку объемом 250 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ ацетонитрила и встряхивают смесь на аппарате для встряхивания проб в течение 45 мин. По окончании встряхивания экстракт фильтруют методом декантации через фильтр «красная лента» в делительную воронку емкостью 250 $см^3$. Повторяют экстракцию еще дважды, используя 30 $см^3$ ацетонитрила и встряхивая смесь каждый раз по 30 мин на аппарате для встряхивания проб.

К объединенному ацетонитрильному экстракту в делительной воронке добавляют 20 $см^3$ гексана и интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения слоев нижний ацетонитрильный слой собирают в плоскодонную колбу объемом 250 $см^3$, а верхний гексановый отбрасывают. Ацетонитрильную фракцию возвращают в делительную воронку. Повторяют процедуру еще раз, используя 20 $см^3$ гексана. Ацетонитрильный экстракт собирают в концентратор, пропуская через слой безводного сульфата натрия, и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 30 °С.

Далее проводят очистку пробы на колонке с окисью алюминия, как указано в п. 9.1.2 Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия.

Сухой остаток растворяют в 10 $см^3$ гексана и 1 $мм^3$ вводят в хроматограф.

9.3. Масло рапса

9.3.1. Экстракция

Из пробы рапсового масла отбирают в стакан навеску массой 5 г и переносят ее в делительную воронку объемом 250 $см^3$ двумя порциями гексана объемом по 25 $см^3$. Добавляют в делительную воронку 50 $см^3$ ацетонитрила и встряхивают смесь в течение 2 мин. После полного разделения слоев нижний (ацетонитрильный) слой собирают в плоскодонную колбу объемом 250 $см^3$. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 50 $см^3$ ацетонитрила, встряхивая смесь каждый раз по 2 мин. Объединённый ацетонитрильный экстракт переносят в новую делительную воронку, добавляют 20 $см^3$ гексана и интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения слоев нижний ацетонитрильный слой собирают в плоскодонную колбу объемом 250 $см^3$, а верхний гексановый отбрасывают. Ацетонитрильную фракцию возвращают в делительную воронку. Повторяют процедуру еще раз, используя 20 $см^3$ гексана. Ацетонитрильный экстракт собирают в концентратор и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 30 °С.

Далее проводят очистку пробы на колонке с окисью алюминия, как указано в п. 9.1.2 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия».

Сухой остаток растворяют в 5 $см^3$ гексана и 1 $мм^3$ вводят в хроматограф.

9.4. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый HP6890 Series GC System с детектором по захвату электронов (ЭЗД), в модификации с электронным управлением пневмонической системы (ЭУПС).

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая Rtx-1 (100 % диметилполисилоксана), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура детектора – 300 °С, поток обдува анода (азот) – 6,0 $см^3$/мин, поток поддува – 59,2 $см^3$/мин.

Температура испарителя – 220 °С, тип газа гелий, режим Split, давление 15,64 psi, деление потока 20 : 1, split поток 16,0 мл/мин.

Программированный нагрев колонки с 180 °С (выдержка 1 мин) по 2 град./мин до 200 °С, с 200 °С по 30 град./мин до 240 °С (выдержка 2 мин), режим постоянный поток, поток колонки 0,8 $см^3$/мин, средняя скорость 26 см/с.

Абсолютное время удерживания Хлорпирифос-метила: 8,578 мин ± 3 %.
Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,02—0,2 нг.

10. Обработка результатов анализа

Для обработки результатов хроматографического анализа используются программное обеспечение химического анализа HP GC ChemStation Rev. A.06.03RUS.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание Хлорпирифос-метила рассчитывают по формуле:

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

X – содержание Хлорпирифос-метила в пробе, мг/кг;
$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мВ;
$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мВ;
A – концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;
V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;
m – масса анализируемого образца, г;
P – содержание Хлорпирифос-метила 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 $r = 2{,}8 \times \sigma_r$.

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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 0,02 мг/кг*»*.

* – *0,02 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—2002 «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 Хлорпирифос-метила проводят при смене основного градуировочного раствора № 1 каждые 6 месяцев, при смене основных градуировочных растворов № 2 и 3 – каждые 4 месяца, при смене основных градуировочных растворов № 4, 5 и 6 – каждые 7 дней, а также в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание Хлорпирифос-метила в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,02 до 0,2 мкг/см^3.

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

$$\grave{A} = \frac{(\tilde{O} - \tilde{N}) \cdot 100}{\tilde{N}} \le 5,62, \text{ где}$$

X – концентрация Хлорпирифос-метила контрольного измерения, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора Хлорпирифос-метила в гексане, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

5,62 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 5,62 %, 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 Хлорпирифос-метила, 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:

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

$\pm \Delta_{л,\bar{о}}$ ($\pm \Delta_{л,\bar{о}'}$) – 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:

$$\hat{E} = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{о}'} + \Delta^2_{л,\bar{о}}}$$

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):

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

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., Калинина Т. С., ст. н. сотр., канд. с.-х. наук, Довгилевич А. В., ст. н. сотр., канд. хим. наук, Рыбакова О. И., ст. н. сотр., канд. с-х. наук.

Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К. А. Тимирязева.

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (499) 976-37-68, факс: (499) 976-43-26.

gost.e-ecolog.ru