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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Сборник
МУК 4.1.2845—11, 4.1.2851—4.1.2858—11

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—164 с.

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 28.12.2010 № 3).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 31.03.2011.

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Редактор Е. В. Николаева
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 15.07.11

Формат 60x88/16 Печ. л. 10,25

Тираж 200 экз. Заказ 94

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 Азоксистробина (ICIA 5504) и его геометрического изомера (R 230310) в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2845—11 4
Определение остаточных количеств Индоксакарба в луке-перо, луке-репке, плодах томата, томатном соке, семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2851—11 21
Определение остаточных количеств Квинмерака в воде, почве, семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2852—11 ... 43
Определение остаточных количеств Мезотриона в кукурузном масле методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2853—11 65
Определение остаточных количеств Проквиназида в зерне и соломе зерновых культур методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2854—11 82
Определение остаточных количеств Пропиконазола в ягодах земляники и ягодных кустарников методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2855—11 97
Определение остаточных количеств Просульфокарба в воде, почве и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2856—11 111
Определение остаточных количеств Тербутилазина в зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2857—11 128
Определение остаточных количеств Топрамезона в воде, почве, зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2858—11 143

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Тербутилазина в зеленой массе, зерне и масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2857—11

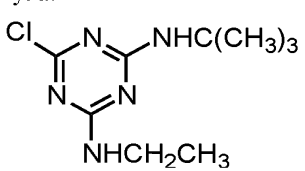
Общие положения и область применения

Свидетельство об аттестации методики от 08.12.2010 № 0069.06.12.10.

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств Тербутилазина в зеленой массе, зерне и масле кукурузы в диапазоне 0,05—0,5 мг/кг.

Название по ИЮПАК: N^2-трет-бутил-6-хлоро-N^4-этил-1,3,5-триазин-2,4-диамин.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_9H_{16}ClN_5$.

Молекулярная масса: 229,7.

Агрегатное состояние: кристаллическое порошок.

Цвет, запах: вещество белого цвета без ощутимого запаха.

Температура плавления: 177—179 °С.

Давление паров: 0,15 мПа (при 25 °С).

Коэффициент распределения октанол–вода: $K_{ow}\log P = 3,21$.

Растворимость в воде (при 25 °С и pH 7,0): 8,5 мг/дм^3.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 25 °С): ацетон – 41,0; этанол – 14,0; н-октанол – 12,0; гексан – 0,36.

Тербутилазин стабилен в водных растворах в нейтральной, слабощелочной и слабокислой среде; гидролизуется сильными кислотами и щелочами. Период полураспада DT_{50} (при 20 °С) – 8 дней (pH 1) и 12 дней (pH 13).

Краткая токсикологическая характеристика: Тербутилазин относится к веществам малоопасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс от 1 590 и более 2 000 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг), но к умеренно опасным веществам острой ингаляционной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс(4 ч) более 5 300 мг/м^3 воздуха). Не вызывает раздражения глаз и кожи. Практически не токсичен для пчел.

Область применения: Тербутилазин применяется для борьбы с сорными растениями в посевах кукурузы, сорго, гороха, бобов, на картофеле, на виноградниках, на плантациях фруктовых деревьев, цитрусовых, олив, кофе, сахарного тростника при нормах расхода – 0,6—3 кг/га. В Европе используется на кукурузе и сорго при норме расхода 1,5 кг/га обычно в смеси с другими гербицидами.

В России установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 0,003 мг/кг массы человека; ПДК в воде – 0,005 мг/дм^3; ПДК в почве – 0,04 мг/кг; ПДК в воздухе рабочей зоны – 1,0 мг/м^3; ОБУВ в воздухе атмосферы – 0,002 мг/м^3; МДУ: в плодовых семечковых, винограде, цитрусовых (мякоть) – 0,1 мг/кг; в картофеле – 0,05 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 Тербутилазина

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности) ± δ, %, P = 0,95	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Зеленая масса кукурузы	0,05—0,1 вкл	50	3,31	9,20	10,95
	0,1—0,5 вкл	25	3,80	10,55	12,56
Зерно кукурузы	0,05—0,1 вкл	50	4,50	12,51	14,89
	0,1—0,5 вкл	25	4,90	13,62	16,21
Масло кукурузы	0,05—0,1 вкл	50	5,68	15,78	18,79
	0,1—0,5 вкл	25	4,06	11,29	13,44

Таблица 2

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

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 кукурузы	0,05	0,05—0,5	83,2	3,11	1,21
Зерно кукурузы	0,05	0,05—0,5	83,8	4,11	1,67
Масло кукурузы	0,05	0,05—0,5	78,1	4,24	1,56

2. Метод измерений

Метод основан на определении Тербутилазина методом капиллярной ГЖХ с использованием капиллярной колонки и термоионного детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами и на концентрирующих патронах Диапак С16.

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

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность обеспечивается подбором 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—2001 – 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—2001 – 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 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Хроматограф газовый «Кристалл 5000.1» с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в Паратион-метиле 3×10^{-14} $г/см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки. Номер в государственном реестре средств измерений 14516-95	
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Тербутилазин, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,1 %, чист., СОП 20-05	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода бидистиллированная (бидистиллят), деионизированная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709—72
Гелий очищенный, марки «А»	ТУ-51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцово-кислый, хч	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81

Концентрирующие патроны Диапак С16 (0,6 г), фирма «БиоХимМак СТ»	ТУ 4215-002-05451931—94
Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77

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 Амин и Диапак С16	ГОСТ 25336—82
Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1»	
Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат. № 3120-0250, фирма «NALGENE»	
Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OL-SZTYN 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 В-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 HP-5, длина 10 м, внутренний диаметр 0,53 мм, толщина пленки 2,6 мкм, фирма «Hewlett Packerd»	
Насос диафрагменный FT.19, фирма «KNF Neu Laboport»	
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

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 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 выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, 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

Дистиллят 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 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 градуировочных растворов

7.2.1.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией Тербутилазина 1,0 мг/см^3.

Взвешивают 50 мг Тербутилазина 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 в течение 12 месяцев.

7.2.1.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией Тербутилазина 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 для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике в течение 6 месяцев.

7.2.1.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией Тербутилазина 5,0 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления стандартных растворов, для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 3 хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

7.2.1.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией Тербутилазина 2,5 мкг/см^3.

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 4 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 4 хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

7.2.1.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией Тербутилазина 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 ацетоном. Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 5 хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

7.2.1.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией Тербутилазина 0,5 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 ацетоном. Стандартный раствор № 6 используется для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Стандартный раствор № 6 хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

7.3. Установление градуировочной характеристики

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

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования, указанных в п. 9.3. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

7.4. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С16 для очистки экстрактов и проверка хроматографического поведения Тербутилазина на них

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 (1—2 кап./с).

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 $см^3$, затем 10 $см^3$ воды. Элюаты отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения Тербутилазина на концентрирующих патронах Диапак С16

Из стандартного раствора Тербутилазина в ацетоне, содержащего 5 мкг/$см^3$, отбирают 1 $см^3$, помещают в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 4 $см^3$ воды, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Исходный концентратор обмывают последовательно 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 4, затем двумя порциями по 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1, полученные растворы последовательно вносят на патрон. Элюат после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 $см^3$, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 1 $см^3$ ацетона и 1 $мм^3$ пробы вводят в испаритель хроматографа.

Определяют фракции, содержащие Тербутилазин, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюата.

Изучение поведения Тербутилазина на концентрирующих патронах Диапак С16 проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии патронов.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» от 21.08.1979 № 2051-79, а также в соответствии с ГОСТ 13586.3—83 «Зерно. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 27262—87 «Корма растительного происхождения. Методы отбора проб», ГОСТ 8808—2000 «Масло кукурузы, ТУ», ГОСТ 5471—83 «Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб»,

Пробы зеленой массы кукурузы хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0—4 °С не более суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильнике при температуре –18 °С до 2 лет.

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

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

9. Подготовка проб и выполнение измерений

9.1. Зеленая масса и зерно кукурузы

9.1.1. Экстракция

Образец измельченной зеленой массы кукурузы (или зерна) массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, прибавляют 50 см^3 ацетонитрила (зерно кукурузы дополнительно смачивают 5 см^3 воды) и помещают на 30 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 см^3 через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя по 40 см^3 ацетонитрила и помещая на 15 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1, прибавляют 2 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывают стенки концентратора, добавляют 50 см^3 дистиллированной воды, перемешивают и фильтруют в делительную воронку объемом 250 см^3 через фильтр «красная лента». Добавляют в делительную воронку 5 г хлористого натрия, перемешивают. Тербутилазин экстрагируют тремя порциями гексана объемом по 30 см^3, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 мин.

После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) собирают в концентратор объемом 250 $см^3$. Гексан выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре 30 °С.

9.1.3. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С16

Сухой остаток, полученный в п. 9.1.2, растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 4 $см^3$ воды, перемешивают и вносят на патрон. Элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 4, вносят на патрон и элюат отбрасывают. Тербутилазин элюируют 10 $см^3$ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 1. Элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 1 $см^3$ ацетона и вводят 1 $мм^3$ пробы в хроматограф.

9.2. Масло кукурузы

9.2.1. Экстракция

Из пробы кукурузного (или соевого) масла отбирают в стакан навеску массой 10 г и переносят ее в делительную воронку объемом 250 $см^3$ тремя порциями гексана объемом по 30 $см^3$. Тербутилазин экстрагируют тремя порциями ацетонитрила объемом по 50 $см^3$, встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой сливают в концентратор объемом 250 $см^3$. Верхний слой (гексан) отбрасывают.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.1.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей» и по п. 9.1.3 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С16».

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 1 $см^3$ ацетона и вводят 1 $мм^3$ пробы в хроматограф.

9.3. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый «Кристалл 5000.1» с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в Паратион-метиле 3×10^{-14} г/$см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки.

Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая НР-5, длина 10 м, внутренний диаметр 0,53 мм, толщина пленки 2,6 мкм, фирма «Hewlett Packerd».

Температура термостата колонки программированная: начальная температура – 160 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки по 25 °С в минуту до 260 °С.

Температура испарителя – 250 °С, детектора – 300 °С.

Газ 1 – гелий (газ-носитель), давление на входе – 10 кПа, линейная скорость – 34,426 см/с, давление на выходе – 101,3 кПа; поток через колонку – 3,294 см^3/мин; мертвое время – 0,48 мин.

Газ 2 – гелий (сброс пробы), режим – Splitless, деление потока – 1 : 30, начало сброса – 30 с, длительность сброса – 2 мин, расход во время анализа – 10,0 см^3/мин; регулятор давления гелия – РРГ-10; регулятор расхода гелия – РРГ-11.

Газ 4 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 30 см^3/мин.

Газ 5 – водород, расход во время анализа – 11,5 см^3/мин;

Газ 6 – воздух, расход – 200 см^3/мин.

Продувка детектора азотом после анализа – 50 см^3/мин в течение 3 мин при температуре колонки 270 °С.

Абсолютное время удерживания Тербутилазина: 4 мин 56 с – 4 мин 59 с ± 2 % мин.

Объем вводимой пробы: 1 мм^3.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 0,25—2,0 нг.

10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение химического анализа «Хроматэк Аналитик», версия 1.20.

Содержание Тербутилазина в пробах рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$\tilde{O} = \frac{S_{\tilde{r}\hat{o}} \cdot A \cdot V}{100 \cdot S_{\tilde{n}\hat{o}} \cdot m} \cdot P \text{, где}$$

X – содержание Тербутилазина 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 Тербутилазина 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):

$$\frac{2 \cdot \left| \tilde{O}_1 - \tilde{O}_2 \right| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \le r \text{, где} \qquad (1)$$

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:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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 0,05 мг/кг*»*,

* – *0,05 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:

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

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

$\bar{O}'$, $\bar{O}$, $C_д$ – 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:

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

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

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.

Методика прошла метрологическую экспертизу (Свидетельство об аттестации № 0030.28.05.10 от 31.05.2010) и внесена в Федеральный реестр (ФР.1.31.2010.07439).

Приложение 1

Полнота извлечения Тербутилазина из зеленой массы, зерна и масла кукурузы (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено Тербутилазина, мг/кг	Обнаружено Тербутилазина, мг/кг	Полнота определения, %
Зеленая масса кукурузы	0,05	0,0419 ± 0,002	83,8
	0,10	0,0836 ± 0,002	83,6
	0,25	0,2068 ± 0,009	82,7
	0,50	0,4121 ± 0,019	82,4
Зерно кукурузы	0,05	0,0427 ± 0,002	85,5
	0,10	0,0830 ± 0,005	83,0
	0,25	0,2047 ± 0,011	81,9
	0,50	0,4246 ± 0,026	84,9
Масло кукурузы	0,05	0,0396 ± 0,003	79,1
	0,10	0,0778 ± 0,005	77,8
	0,25	0,1963 ± 0,007	78,5
	0,50	0,3843 ± 0,019	76,9

Приложение 1

Полнота извлечения Топрамезона из воды, почвы, зеленой массы, зерна и масла кукурузы (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Внесено Топрамезона, мг/кг	Обнаружено Топрамезона, мг/кг	Полнота извлечения, %
Вода	0,005	0,0041 ± 0,0001	81,2
	0,010	0,0087 ± 0,0001	87,2
	0,020	0,0174 ± 0,0002	87,2
	0,050	0,0403 ± 0,0007	80,6
Почва	0,01	0,0083 ± 0,0001	83,4
	0,02	0,0152 ± 0,0002	76,0
	0,05	0,0411 ± 0,0004	82,1
	0,10	0,0846 ± 0,0004	84,6
Зерно кукурузы	0,01	0,0075 ± 0,0001	75,2
	0,02	0,0166 ± 0,001	83,1
	0,05	0,0416 ± 0,0003	83,3
	0,10	0,0736 ± 0,0017	73,6
Масло кукурузы	0,01	0,0086 ± 0,0002	86,4
	0,02	0,0182 ± 0,0004	91,
	0,05	0,0414 ± 0,0004	82,8
	0,10	0,0920 ± 0,0014	92,0
Зеленая масса кукурузы	0,05	0,0399±0,0007	79,8
	0,10	0,0788±0,0017	78,8
	0,20	0,1498±0,0030	74,9
	0,50	0,3744±0,0048	74,9

gost.e-ecolog.ru