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 Мезотриона в кукурузном масле методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2853—11

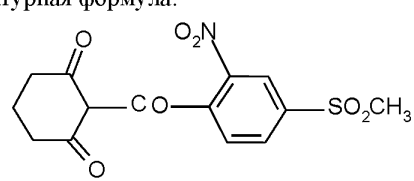
Общие положения и область применения

Свидетельство об аттестации методики от 01.12.2010 № 0063.30.11.10.

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств Мезотриона в кукурузном масле в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 2-(4-мезил-2-нитробензоил) циклогексан-1,3-дион.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{14}H_{13}NO_7S$.

Молекулярная масса: 339,3.

Химически чистый Мезотрион представляет собой бледно-желтый порошок без запаха.

Давление паров: $5{,}69 \times 10^{-3}$ мПа при 20 °С.

Температура плавления: 165,3 °С.

Растворимость (г/дм^3, при 20 °С): 1,2-дихлорэтан – 66,3; этилацетат – 18,6; метанол – 4,6; толуол – 3,1.

Растворимость в воде (г/дм^3, при 20 °С): 2,2 (при pH 4,8), 15 (при pH 6,9), 22 (при pH 9).

Стабилен к гидролизу в стерильных условиях при pH 5—9 и фотолизу в воде.

Быстро разлагается в почве с $ДТ_{50}$ от 2 до 14 дней.

Краткая токсикологическая характеристика: Мезотрион относится к малоопасным веществам по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс более 5 000 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для кроликов более 2 000 мг/кг), но к умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ (4 ч) для крыс более 5 000 мг/м^3). Побочные отрицательные эффекты не обнаружены.

Область применения: Мезотрион применяется для борьбы со всеми основными однолетними широколистными и некоторыми злаковыми сорняками в посевах кукурузы при нормах расхода 100—225 г/га (до всходов) и 70—150 г/га (по всходам).

В России для Мезотриона установлены следующие гигиенические нормативы: ДСД – 0,5 мг/кг массы тела человека; МДУ в зерне кукурузы – 0,1 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 Мезотриона

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, %
Масло кукурузы	0,01—0,1	50	3,87	10,77	12,82

Таблица 2

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

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, ±, %
Масло кукурузы	0,01	0,01—0,1	83,36	2,36	1,11

2. Метод измерений

Метод основан на определении Мезотриона методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов (ДПР, ДЭЗ) после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами, гидролиза Мезотриона до 4-(метилсульфонил)-2-нитробензойной кислоты (MNBA) с целью получения метилового эфира этой кислоты.

Идентификацию вещества проводят по времени удерживания путем сравнения с аналитическим стандартом. Количественное определение – методом абсолютной калибровки.

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—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 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	
pH-метр/милливольтметр pH-150 0…14 pH; ± 1 999 мВ, номер госрегистрации 10663	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 см^3	ГОСТ 29227—91
Хроматограф газовый «Кристалл 2000м» с детектором по захвату электронов (ЭЗД) с пределом детектирования по Линдану 4×10^{-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

Мезотрион, CAS 104206-82-8, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,7 %, фирма «Dr. Ehreustorfer GmbH», аккредитованный по ИСО-9001-2000	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ангидрид хромовый, ч	ГОСТ 3776—78
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 гидроокись, ч.д.а.	ГОСТ 24363—80
Калий марганцово-кислый, хч	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Карбамид (мочевина), ч.д.а	ГОСТ 6691—77
Кислота серная, хч	ГОСТ 4204—77
Кислота соляная, хч	ГОСТ 857—95
Концентрирующие патроны Диапак С и Диапак С16 (0,6 г), фирма «БиоХим Мак СТ»	ТУ 4215-002-05451931—94
Медь серно-кислая 5-водная, ч.д.а	ГОСТ 4165—78
Метиламин гидрохлорид, ч, CAS 593-51-1, фирма Acros, каталожный номер 15678	
Натрий азотисто-кислый, хч	ГОСТ 4168—79

Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Натрия гидроокись, хч	ГОСТ 4328—77
Натрия нитрит, ч.д.а.	ГОСТ 4197—74
Толуол, ч.д.а	ГОСТ 5789—78
Этилацетат, ч.д.а.	ГОСТ 22300—76
Эфир диэтиловый, ФС 42-3643-98	

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и 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, фирма «Tecam», или песчаная баня	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81
Виалы (пузырьки) с тефлоновыми прокладками емкостью 40 $см^3$, кат. № Z 27,702-9, фирма «Aldrich»	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки делительные на 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней B-480, фирма «Buchi»	
Колба с тубусом с взаимозаменяемыми конусами (Бунзена)	ГОСТ 8682—93
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-1 (Crosslinked Methyl Siloxane), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма «Hewlett Packerd»	

Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82
Насос диафрагменный FT.19, фирма «KNF Neu Laboport»	
Палочки стеклянные	ТУ 9464-001-52876351—2000
Пипетки Пастера одноразовые, длина 225 мм, фирма «Aldrich»	
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
Холодильник спиралевидный с внутренним охлаждением, обратимый	ГОСТ 25336—82
Эксикатор вакуумный	ГОСТ 25336—82

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 выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов для анализа, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка концентрирующих патронов Диапак С и Диапак С16 для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на концентрирующих патронах Диапак С и Диапак С16, установление градуировочной зависимости.

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 рабочих растворов

7.2.1.1. Приготовление реактива Джонса.

53,6 г хромового ангидрида переносят в мерную колбу на 250 $см^3$, куда предварительно наливают 150 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают и добавляют 14 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой). Хранить раствор при комнатной температуре.

7.2.1.2. Приготовление реактива А.

10 г сульфата меди переносят в мерную колбу на 250 $см^3$, куда предварительно наливают 150 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают и добавляют 14 $см^3$ концентрированной серной кислоты. В полученный раствор добавляют 80 г сульфата натрия, перемешивают содержимое колбы и доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой). Хранить раствор при комнатной температуре.

7.2.1.3. Приготовление 5 %-го раствора гидрокарбоната натрия.

50 г гидрокарбоната натрия переносят в мерную колбу на 1 000 $см^3$, добавляют 200—300 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения и доводят водой объем в колбе до метки.

7.2.1.4. Приготовление 40 %-го раствора гидроокиси калия.

40 г гидроокиси калия переносят в мерную колбу на 100 $см^3$, куда предварительно наливают около 40 $см^3$ дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой).

7.2.1.5. Получение N-нитрозо-N-метилмочевины.

При отсутствии коммерческого препарата нитрозометилмочевины осуществляют его синтез.

При получении нитрозометилмочевины соблюдать осторожность и обязательно работать под тягой.

В круглодонную колбу на шлифе вместимостью 1 000 $см^3$, снабженную обратным холодильником, помещают 80 г метиламина гидрохлорида и 300 г мочевины, растворяют содержимое в 400 $см^3$ воды и нагревают 3 ч с обратным холодильником. После этого добавляют в раствор 110 г нитрита натрия, охлаждают в бане со льдом до −10 °С и медленно при перемешивании вливают в смесь 600 г льда и 60 $см^3$ концентрированной серной кислоты, помещенную в стакан вместимостью

2 000 см^3, охлаждаемый снаружи смесью льда с поваренной солью. Выпавшее нитрозосоединение немедленно отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо отсасывают под вакуумом и промывают на фильтре ледяной водой.

ВНИМАНИЕ! Нитрозометилмочевину хранят в темной склянке в холодильнике, т. к. под действием света и тепла она может взорваться.

Продукт без дальнейшей очистки может быть использован для получения диазометана.

7.2.1.6. Получение раствора диазометана (метилирующей смеси).

ВНИМАНИЕ! Диазометан взрывоопасен и очень ядовит. При получении раствора диазометана, а также при работе с этим раствором необходимо соблюдать осторожность и обязательно работать под тягой.

В коническую колбу на 100 см^3 вносят 20 см^3 40 %-го раствора гидроокиси калия и 50 см^3 диэтилового эфира, колбу помещают в баню со льдом и охлаждают до температуры 2—5 °С. Затем, постоянно встряхивая колбу, небольшими порциями прибавляют 5 г нитрозометилмочевины. Через 10 мин после внесения последней порции сливают эфирный раствор диазометана и сушат его 3 ч над небольшим количеством твердого едкого калия.

Полученный раствор диазометана годен в течение 1—2 суток при хранении в холодильнике в неплотно закрытом сосуде.

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.2.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией Мезотриона 1,0 мг/см^3.

Взвешивают 50 мг Мезотриона 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. Раствор хранится в холодильнике в течение 6 месяцев.

7.2.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией Мезотриона 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 для установления градуировочной характеристики и для внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией Мезотриона 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. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией Мезотриона 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. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией Мезотриона 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. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.6. Стандартные растворы с концентрацией Мезотриона 5,0, 2,0, 1,0 и 0,5 мкг/см^3 для внесения в контрольные образцы.

Методом последовательного разведения ацетоном готовят растворы, содержащие по 5,0; 2,0; 1,0 и 0,5 мкг/см^3, и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы масла. Стандартные растворы для внесения в контрольные образцы хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.3. Гидролиз стандартных растворов и проб

Из полученных стандартных растворов Мезотриона отбирают по 1 см^3 и помещают в виалы с плотно закрывающимися крышками, имеющими тефлоновые прокладки. Содержимое виал высушивают в токе теплого воздуха, затем в каждую добавляют по 2 см^3 реактива Джонса (п. 7.2.1.1), закрывают виалы крышками и перемешивают содержимое, обмывая стенки виал. Помещают виалы в Dri-Block, нагретый до температуры 88—89 °С, и выдерживают их в течение 13 мин. Через 5 мин после начала гидролиза содержимое виал быстро перемешивают еще раз и

продолжают гидролиз. (*Внимание! При гидролизе температура не должна опускаться ниже 85 °С.*)

По окончании гидролиза виалы охлаждают при комнатной температуре. В каждую виалу добавляют по 10 $см^3$ бидистиллированной воды, 2—3 г сульфата натрия и 10 $см^3$ этилацетата, плотно закрывают крышками, встряхивают содержимое виал в течение 30 с и оставляют на 5 мин для полного разделения слоев. Из верхнего слоя этилацетата пипеткой отбирают 8—9 $см^3$ и переносят в чистую виалу. (*Следить за тем, чтобы конец пипетки не касался нижнего слоя! Использовать каждый раз чистые пипетки!*)

К отобранной порции этилацетата добавляют 2 $см^3$ реактива А (п. 7.2.1.2), закрывают виалу крышкой, встряхивают 20 с и оставляют на 5 мин. Из верхнего слоя отбирают 6—7 $см^3$ этилацетата, переносят в чистую виалу, добавляют 2 $см^3$ реактива А, встряхивают 30 с и оставляют на 5 мин. Затем отбирают из верхнего слоя 5 $см^3$ этилацетата и переносят в концентратор емкостью 100 $см^3$. Этилацетат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 25—30 °С.

При гидролизе Мезотриона получают 4-(метилсульфонил)-2-нитробензойную кислоту – MNBA.

Гидролиз проб, содержащих Мезотрион, проводится аналогичным образом.

7.4. Метилирование стандартных растворов и проб

Для получения метилового эфира MNBA (MNBA-Me) к сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 7.4, добавляют 2 $см^3$ раствора диазометана (метилирующей смеси), плотно закрывают концентратор, перемешивают содержимое, обмывая стенки концентратора, и оставляют при комнатной температуре на 30 мин. По окончании метилирования эфир из концентратора удаляют током воздуха или азота. Сухой остаток в концентраторе растворяют в 5 $см^3$ ацетона.

Метилирование проб, содержащих MNBA, проводится аналогичным образом.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Мезотриона в растворе (мкг/$см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки MNBA-Me с концентрациями по Мезотриону 0,05, 0,10, 0,25 и 0,50 мкг/$см^3$.

В инжектор хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора Мезотриона и хроматографируют в условиях, указанных в п. 9.2. Проводят не менее 5 параллельных измерений и находят среднее значение площади хроматографического пика для каждой концентрации.

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 8808—2000 «Масло кукурузы. ТУ», ГОСТ 5471—83 «Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб».

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. Масло кукурузы

9.1.1. Экстракция

Из пробы кукурузного масла отбирают в стакан навеску массой 10 г, растворяют ее в 40 см^3 гексана и переносят в делительную воронку объемом 250 см^3. Мезотрион экстрагируют тремя порциями ацетонитрила объемом по 50, 40 и 40 см^3, каждый раз встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой собирают в концентратор объемом 250 см^3 и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Сухой остаток в концентраторе, полученный по п. 9.1.1, растворяют в 5 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, добавляют 30 см^3 5 %-го раствора бикарбоната натрия, перемешивают содержимое и переносят в делительную воронку. Исходный концентратор обмывают 50 см^3 дистиллированной воды и переносят в делительную воронку. Насыпают в делительную воронку 5 г хлористого натрия, перемешивают содержимое воронки до полного растворения соли, приливают 30 см^3 диэтилового эфира и встряхивают воронку в течение 2 мин. После разделения фаз нижний водный слой сливают в чистый стакан объемом 250 см^3, а эфир отбрасывают. Водную фазу из стакана возвращают в делительную воронку и повторяют промывку эфиром еще два

раза, добавляя по 30 см^3 диэтилового эфира и встряхивая каждый раз делительную воронку в течение 2 мин.

Водную фазу переносят в стакан и доводят pH раствора до значения 2 с помощью концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор переносят в чистую делительную воронку объемом 250 см^3 и осторожно дегазируют. Мезотрион экстрагируют тремя порциями этилацетата по 50 см^3, каждый раз встряхивая воронку 2 мин. После разделения фаз нижнюю водную фазу сливают в стакан объемом 250 см^3, а этилацетат собирают через безводный сульфат натрия в концентратор объемом 250 см^3. Объединенный в концентраторе этилацетат выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 30 °С.

9.1.3. Гидролиз

Сухой остаток в концентраторе, полученный по п. 9.1.2, растворяют в 2 см^3 ацетона, тщательно обмывают стенки концентратора. Раствор переносят в виалу объемом 40 см^3 с помощью пипетки Пастера. Процедуру повторяют еще два раза, обмывая исходный концентратор по 2 см^3 ацетона, ацетон объединяют в виале, а затем удаляют током теплого воздуха.

Далее проводят гидролиз, как указано в п. 7.3.

9.1.4. Метилирование

К сухому остатку в концентраторе, полученному после гидролиза по п. 9.1.3, добавляют 2 см^3 метилирующей смеси и подвергают метилированию, как указано в п. 7.4.

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

9.2. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый «Кристалл 2000м» с электроннозахватным детектором с пределом детектирования по Линдану 4×10^{-14} г/см^3 и приспособлениями для капиллярной колонки. Номер в государственном реестре средств измерений 14516-95.

Колонка капиллярная кварцевая HP-1 (Crosslinked Methyl Siloxane), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 180 °С, выдержка 2 мин; нагрев колонки по 8 град./мин до температуры 230 °С, выдержка 7 мин.

Температура испарителя – 250 °С, детектора – 320 °С.

Газовый режим – Splitless.

Газ-носитель – гелий (Г1). Тип регулятора расхода гелия – РРГ-11, линейная скорость – 22 см/с, давление на входе 98,26 кПа.

Газ 2 (Г2) – гелий, расход 0,5 $см^3$/мин, сброс 1 : 40, начало сброса – 10 с, длительность сброса – 2 мин.

Газ 3 (Г3) – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 35 $см^3$/мин.

Продувка системы после анализа при температуре 260 °С в течение 4 мин: продувка испарителя гелием – 50 $см^3$/мин; продувка детектора азотом – 65 $см^3$/мин.

Абсолютное время удерживания Мезотриона: 8 мин 51 с ± 2 %.

Объем вводимой пробы: 1 $мм^3$.

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,05—0,5 нг.

10. Обработка результатов

Содержание Мезотриона в пробах пера и репки лука и рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

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

X – содержание Мезотриона 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 ($см^3$);

P – содержание Мезотриона 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 0,01 мг/кг*»*,

* – *0,01 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 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:

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

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, Калинин А. В., мл. н. сотр.

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

Доверительный интервал и полнота определения Мезотриона в масле кукурузы

Среда	Внесено, мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Полнота определения,%
Масло кукурузы	0,01	0,0085	84,9
	0,02	0,0163	82,4
	0,05	0,0418	83,6
	0,10	0,0825	82,5

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