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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств действующих веществ пестицидов в растительном сырье и пищевых продуктах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2983—4.1.2985—12; 4.1.2987—12; 4.1.2991—12; 4.1.3001—12; 4.1.3003—12; 4.1.3005—12

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств действующих веществ пестицидов в растительном сырье и пищевых продуктах: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012.—140 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 22.12.2012 № 2).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 19 марта 2012 г.

3. Введены в действие с момента утверждения.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Редакторы Н. Е. Акопова, Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 31.10.12

Формат 60x88/16 Печ. л. 8,75

Тираж 200 экз. Заказ 55

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, 2012
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012

Содержание

Определение остаточных количеств пираклостробина в зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в семенах и масле сои, подсолнечника и рапса, в плодах томатов и огурцов, томатном соке, корнеплодах моркови, луке-репке, капусте и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2983—12 4

Определение остаточных количеств римсульфурона в томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2984—12 36

Определение остаточных количеств ацетамиприда в плодах и соке яблок методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2985—12 47

Определение остаточных количеств тиаклоприда в зеленой массе, семенах и масле рапса, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2987—12 59

Определение остаточных количеств флудиоксонила в томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2991—12 72

Определение остаточных количеств спиротетрамата и его основного метаболита спиротетрамата-енола в цитрусовых культурах (апельсин, мандарин, лимон, лайм, грейпфрут, клементин), плодовых семечковых (яблоня, груша), плодовых косточковых (персик, нектарин, абрикос), овощных культурах (томаты, перец, огурцы), хмеле, винограде и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3001—12 86

Определение остаточных количеств фенгексамида в ягодах (клубника, киви), томатах, огурцах, винограде и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3003—12 108

Определение остаточных количеств хлорантранилипрола в капусте (кочанная капуста, брокколи, цветная капуста), баклажанах, цитрусовых культурах (апельсины, лимоны, грейпфруты, мандарины и др.), салате, изюме методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3005—12 124

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
19 марта 2012 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств хлорантранилипрола в капусте (кочанная капуста, брокколи, цветная капуста), баклажанах, цитрусовых культурах (апельсины, лимоны, грейпфруты, мандарины и др.), салате, изюме методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3005—12

Свидетельство о метрологической аттестации от 16.08.2011 № 0099.12.08.11.

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовых концентраций хлорантранилипрола в капусте (кочанная капуста, брокколи, цветная капуста), баклажанах, мякоти и соке цитрусовых культур (апельсины, лимоны, грейпфруты, мандарины и др.), салате, изюме в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг.

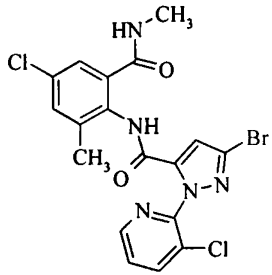
Название действующего вещества по ИСО: хлорантранилипрол.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 3-Бром-N-[4-хлор-2-метил-6-(метилкарбамоил)фенил]-1-(3-хлорпиридин-2-ил)-1H-пиразол-5-карбоксамид.

Эмпирическая формула: $C_{18}H_{14}BrCl_2N_5O_2$.

Молекулярная масса: 483,15.

Структурная формула:



Порошок белого цвета без запаха. Температура плавления 208—210 °С. Давление паров $6{,}3 \cdot 10^{-12}$ Па при 20 °С; $2{,}1 \cdot 10^{-11}$ Па при 25 °С. Растворимость в органических растворителях при 20 °С (в г/дм^3): ацетон – 3,446; ацетонитрил – 0,711; диметилформамид – 124; дихлорметан – 2,476; этилацетат – 1,144; метанол – 1,714; толуол – 0,32; н-октанол – 0,386; н-гексан < 0,0001. Растворимость в воде при 20 °С (в мг/дм^3): 0,972 (pH 4), 0,880 (pH 7), 0,971 (pH 9). Коэффициент распределения н-октанол/вода K_{ow} logP 2,76.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс и мышей – более 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 5 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – более 5,1 г/дм^3 (4 ч).

Область применения

Хлорантранилипрол – инсектицид широкого спектра действия класса антранилдиамидов, эффективно подавляет развитие вредителей из отряда чешуекрылых, жесткокрылых (колорадский жук), двукрылых (минеры).

1. Метрологические характеристики

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

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ±δ, % $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Капуста кочанная	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,4	10	14
Брокколи	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,7	10	14
Капуста цветная	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,8	11	15
Баклажаны	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,0	8	11
Мякоть цитрусовых культур	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,9	11	15
Цитрусовый сок	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,6	10	14
Салат	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,5	10	14
Изюм	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,5	10	14

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

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

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, ±, %
Капуста кочанная	0,01	0,01—0,1	87,10	2,73	1,45
Брокколи	0,01	0,01—0,1	89,19	3,87	1,50
Капуста цветная	0,01	0,01—0,1	87,81	3,18	1,69
Баклажаны	0,01	0,01—0,1	87,94	2,69	1,43
Мякоть цитрусовых культур	0,01	0,01—0,1	86,54	3,51	1,87
Цитрусовый сок	0,01	0,01—0,1	88,41	3,02	1,61
Салат	0,01	0,01—0,1	86.47	3,00	1,60
Изюм	0,01	0,01—0,1	83,79	3,37	1,80

2. Метод измерений

Метод основан на определении хлорантранилипрола с использованием обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором после извлечения вещества из анализируемых образцов ацетонитрилом, очистки экстрактов перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с флорисилом.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны фирмы «Agilent»	Номер Госреестра 16193—06
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—01
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	ГОСТ 24104—01
Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-500-2, 2-1 000-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой вместимостью 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100, 250, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Примечание. Допускается использование средств измерения иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Хлорантранилипрол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,7 % (CAS No. 563-12-2)	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14-2167—84
Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистилированная)	ГОСТ Р 52501—05

н-Гексан (гексан), для ВЭЖХ	ТУ 6-09-06-657—84
Калий марганцово-кислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кальций хлористый (хлорид кальция), хч, насыщенный водный раствор	ГОСТ 450—77
Кислота ортофосфорная, хч, 85 %	ГОСТ 6552—80
Кислота серная концентрированная, хч	ГОСТ 4204—77
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794—80
Натрий серно-кислый (сульфат натрия) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый (карбонат натрия), хч	ГОСТ 83—79
Натрий хлористый, хч, насыщенный водный раствор	ГОСТ 4233—77
Флорисил, для колоночной хроматографии (60—100 меш) фирм «SERVA», «MERK» (Германия) или аналогичный	
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора)	ТУ 6-09-4173—85
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), хч	ГОСТ 22300—76

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

3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	
Барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 и ценой деления 0,1 кПа, типа М-98	ТУ 25-11-1316—76
Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные или фильтры из хроматографической бумаги Ватман 3ММ	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронка делительная вместимостью 250 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Воронки стеклянные конусные типа В-36-80 ХС и В-56-80 ХС	ГОСТ 25336—82
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %, типа ВИТ-2	ТУ 25-11-1645—84

Гомогенизатор	
Груша резиновая	ТУ9398-05-0576-9082—03
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы конические (плоскодонные) вместимостью 100, 250—300 см^3	ГОСТ 23932—90
Колбы круглодонные на шлифе (для упаривания) вместимостью 10, 150 и 500 см^3	ГОСТ 9737—93
Колонка стеклянная для препаративной хроматографии, длиной 25 см, внутренним диаметром 10—12 мм	
Мембранные фильтры микропористые, марки ММК, капроновые, диаметром 50 мм, размер пор 0,45 мкм	ТУ 9471-002-10471723—03
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель B-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Стаканы химические, вместимостью 100, 500 см^3	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Термометр с диапазоном измерений от 0 до 55 °С и ценой деления 0,1 °С	ГОСТ 28498—90
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Eclipse XDB C18, зернение 5 мкм	
Центрифуга роторная, скорость вращения до 3 500 об./мин, с центрифужными стаканами объемом 100 см^3	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 мм^3	

Примечание. Допускается использование вспомогательных средств измерений и устройств иных производителей, технические характеристики которых не уступают указанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—2009, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе на должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном хроматографе, освоивших данную методику и подтвердивших экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

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

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;
- выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, раствора внесения, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, приготовление смесей растворителей для очистки экстрактов на колонке, подготовка колонки с флорисилом, проверка хроматографического поведения хлорантранилипрола на ней.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Ацетонитрил

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 дм^3 ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 дм^3 ацетонитрила 10 г карбоната калия).

7.1.2. н-Гексан

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

7.1.3. Хлористый метилен и этилацетат

7.1.3.1. Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %. Навеску (25 ± 0,1) г натрия углекислого помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в бидистиллированной воде, доводят водой до метки, перемешивают.

7.1.3.2. Очистка растворителей. Каждый растворитель промывают последовательно 5 %-м водным раствором натрия углекислого, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над прокаленным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

7.2.1. Приготовление раствора ортофосфорной кислоты с массовой долей 0,2 % (0,2 %-й раствор). В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 250—300 м^3 бидистиллированной воды, вносят 1 см^3 ортофосфорной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

7.2.2. Приготовление подвижной фазы. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 500 см^3 ацетонитрила, вносят 500 см^3 0,2 %-го раствора ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2) при скорости подачи растворителя 0,8 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов

7.4.1. Исходный раствор хлорантранилипрола для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г хлорантранилипрола, растворяют в 50—70 см^3 ацетонитрила, доводят до метки этим же растворителем, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

Градуировочные растворы № 2—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.4.2. Раствор № 1 хлорантранилипрола для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10,0 см^3 исходного раствора хлорантранилипрола с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.4.1), доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике не более месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено–найдено».

7.4.3. Рабочие растворы № 2—5 хлорантранилипрола для градуировки (концентрация 0,1—1,0 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 раствора № 1 хлорантранилипрола с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.4.2), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией хлорантранилипрола 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см^3 соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике не более недели.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площадей пиков (мЕА · с) от концентрации хлорантранилипрола в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки № 2—5.

В инжектор хроматографа вводят 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений.

7.6. Приготовление смесей гексан–этилацетат для очистки экстрактов на колонке с флорисилом

7.6.1. Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 9 : 1). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 90 см^3 гексана и 10 см^3 этилацетата, перемешивают.

7.6.2. Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 8 : 2). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 80 см^3 гексана и 20 см^3 этилацетата, перемешивают.

7.6.3. Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 7 : 3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 70 см^3 гексана и 30 см^3 этилацетата, перемешивают.

7.7. Подготовка колонки с флорисилом для очистки экстрактов

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 10—12 мм уплотняют тампоном из стекловаты, выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 5 г флорисила в 30 см^3 гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента, на который помещают слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку последовательно промывают смесью гексан–этилацетат в объемном соотношении 7 : 3, затем гексаном, порциями по 30 см^3, скорость прохождения растворителя 1—2 капли в секунду. Колонка готова к работе.

7.8. Проверка хроматографического поведения хлорантранилипрола на колонке с флорисилом

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 раствора № 1 хлорантранилипрола с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.4.2), упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 3 см^3 смеси гексан–этилацетат (9 : 1, по объему), помещая на ультразвуковую баню на 40—60 с, и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.7. Колбу обмывают дважды этой же смесью растворителей, порциями по 3 см^3, которые также наносят на колонку. Скорость прохождения растворителя через колонку – 1—2 капли в секунду. Промывают колонку 50 см^3 гексана, смесями гексан–этилацетат в объемном соотношении 9 : 1, затем 8 : 2 порциями по 30 см^3, элюат отбрасывают.

Затем колонку промывают 50 см^3 смеси гексан–этилацетат (7 : 3, по объему) со скоростью 1–2 капли в секунду. Фракционно (по 10 см^3) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 2 см^3 подвижной фазы для ВЭЖХ, анализируют содержание хлорантранилипрола по п. 9.3.

Фракции, содержащие хлорантранилипрол, объединяют и вновь анализируют.

Устанавливают уровень вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый для очистки объем элюента.

Примечание. Проверку хроматографического поведения хлорантранилипрола следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии сорбентов и растворителей.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТ 1724—85 «Капуста белокочанная свежая, заготавляемая и поставляемая. Технические условия», ГОСТ Р 51809—2001 «Капуста белокочанная свежая, реализуемая в розничной торговой сети. Технические условия», 7968—89 «Капуста цветная свежая. Требования при заготовках, поставках и реализации»; 4427—82 «Апельсины. Технические условия», 4428—82 «Мандарины. Технические условия», 4429—82 «Лимоны. Технические условия»; 13907—86 «Баклажаны свежие. Технические условия», ГОСТ Р 53071—2008 «Баклажаны свежие, реализуемые в розничной торговле. Технические условия», 26313—84 «Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб»; «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (от 21.08.79 № 2051—79).

Отобранные пробы хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более 5 дней. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С.

Перед анализом образцы капусты, баклажан, мякоти плодов цитрусовых культур, салата и изюма измельчают.

9. Выполнение определения

9.1. Кочанная, цветная капуста, брокколи, баклажаны, мякоть цитрусовых культур, салат, изюм

9.1.1. Экстракция

Образец измельченных проб капусты, баклажан, мякоти цитрусовых культур, салата, изюма массой 20 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250—300 $см^3$, вносят 20 $см^3$ бидистиллированной воды, помещают на аппарат для встряхивания на 20 мин. Добавляют 80 $см^3$ ацетонитрила, интенсивно встряхивают (или гомогенизируют) в течение 1 мин, затем помещают на аппарат для встряхивания на 30 мин.

Пробам дают отстояться, затем надосадочную жидкость фильтруют на воронке Бюхнера с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, через двойной фильтр «красная лента». Растительный остаток повторно экстрагируют 100 $см^3$ ацетонитрила при встряхивании в течение 30 мин, раствор фильтруют на воронке Бюхнера. Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в колбу для упаривания на 500 $см^3$ и упаривают на ротационном вакуумном испарителе при темпе-

ратуре бани не выше 40 °С до объема 10—15 см^3. Очищают перераспределением в системе несмешивающихся растворителей по п. 9.1.2, затем на колонке с флорисилом по п. 9.1.3.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Водный остаток в колбе, полученный по пп. 9.1.1 или 9.2.1 переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3, колбу дополнительно обмывают 40 см^3 деионизованной воды, которую также переносят в воронку, вносят 20 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия, перемешивают. Затем в воронку вносят 30 см^3 дихлорметана, интенсивно встряхивают в течение 1 мин, после полного разделения фаз нижний дихлорметановый слой переносят в коническую колбу на 250—300 см^3. Экстракцию хлорантранилипрола повторяют еще дважды порциями дихлорметана объемом 30, затем 20 см^3. Для обеспечение лучшего расслаивания проб, раствор переносят в центрифужный стакан и центрифугируют 5 мин при 3 000 об./мин. Объединенный дихлорметановый экстракт фильтруют через слой (около 2 см) безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусную воронку, в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 150 см^3, упаривают досуха и дополнительно очищают на колонке с флорисилом по п. 9.1.3.

9.1.3. Очистка экстракта на колонке с флорисилом

Остаток, полученный по п. 9.1.2, находящийся в круглодонной колбе, растворяют в 3 см^3 смеси гексан–этилацетат (9 : 1, по объему), помещая на ультразвуковую баню на 1 мин. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.7. Колбу обмывают дважды смесью гексан–этилацетат (9 : 1, по объему) порциями по 3 см^3, которые также наносят на колонку. Скорость прохождения растворителя через колонку – 1—2 капли в секунду. Промывают колонку 50 см^3 гексана, 30 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 9 : 1, затем 30 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 8 : 2, элюат отбрасывают.

Хлорантранилипрол элюируют с колонки 40 см^3 смеси гексан-этилацетат в объемном соотношении 7 : 3 со скоростью 1—2 капли в секунду, собирая элюат в круглодонную колбу вместимостью 150 см^3, раствор упаривают досуха при температуре не выше 35 °С, остаток растворяют в 2 см^3 подвижной фазы и анализируют содержание хлорантранилипрола по п. 9.3.

9.2. Цитрусовый сок

9.2.1. Экстракция

Пробу сока массой 20 г помещают в коническую колбу на 250—300 см^3, добавляют 20 см^3 деионизованной воды, 20 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия, перемешивают, вносят 80 см^3 ацетонитрила, интенсивно встряхивают (или гомогенизируют) в течение 1 мин, затем помещают на аппарат для встряхивания на 30 мин.

Пробу переносят в делительную воронку на 250 см^3, после полного разделения слоев нижний водный слой собирают в колбу, в которой находилась проба, верхний переносят в колбу для упаривания на 500 см^3, фильтруя через бумажный фильтр, помещенный в конусную воронку. В коническую колбу с пробой вносят новую порцию ацетонитрила объемом 100 см^3 и повторно экстрагируют на аппарате для встряхивания в течение 30 мин. Затем раствор переносят в делительную воронку на 250 см^3, после полного разделения слоев, нижний водный слой отбрасывают, верхний фильтруют через бумажный фильтр, помещенный в конусную воронку, и переносят в колбу для упаривания, объединяя с первой порцией экстракта.

Объединенный отфильтрованный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С до объема 10—15 см^3. Очищают перераспределением в системе несмешивающихся растворителей по п. 9.1.2, затем на колонке с флорисилом по п. 9.1.3.

9.3. Условия хроматографирования

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны.

Рабочие длины волн: 260 и 245 нм*.

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

Температура колонки: 25 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–0,2 % ортофосфорная кислота (50 : 50, по объему).

Скорость потока элюента: 0,8 см^3/мин.

Объем вводимой пробы: 20 мм^3.

Ориентировочное время выхода хлорантранилипрола: 6,97—7,15 мин.

Линейный диапазон детектирования 2—20 нг.

* Хроматографирование пробы при двух длинах волн повышает надежность идентификации.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площади пиков вещества (мЕА · с), находят среднее значение, с помощью градуировочной характеристики определяют концентрацию хлорантранилипрола в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1,0 мкг/см^3, разбавляют подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2, не более, чем в 50 раз.

10. Обработка результатов анализа

Содержание хлорантранилипрола в пробе (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$\tilde{O} = \frac{\tilde{N} \text{Ч} V}{m}, \text{ где}$$

C – концентрация хлорантранилипрола, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

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

m – масса анализируемого образца, г.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предел повторяемости:

$$\frac{2 \text{Ч} | \tilde{O}_1 - \tilde{O}_2 | \text{Ч} 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \text{ J } r, \text{ где} \qquad (1)$$

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

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

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

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

«*содержание хлорантранилипрола 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. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание хлорантранилипрола в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,1 до 1,0 мкг/см^3.

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

$$\grave{A} = \frac{(\tilde{O} - \tilde{N}) \text{Ч} 100}{\tilde{N}} \text{J } 2,26, \text{ где}$$

X – концентрация хлорантранилипрола в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора хлорантранилипрола, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

2,26 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (*A*) превышает 2,26 %, 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 хло-

рантранилипрола, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.5.

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

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$\tilde{N}_д \text{ i } D_{ë,\tilde{O}} + D_{ë,\tilde{O}\check{y}}, \text{ где}$$

$\pm D_{ë,\tilde{O}}$ ($\pm D_{ë,\tilde{O}\check{y}}$) – 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:

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \tilde{O}\check{y} - \tilde{O} - C_д, \text{ где}$$

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

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$\hat{E} = \sqrt{D^2_{ë,\tilde{O}\check{y}} + D^2_{ë,\tilde{O}}}$$

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 условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предел воспроизводимости (*R*):

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq R, \text{ где} \qquad (3)$$

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/кг;

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

14. Разработчики

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

gost.e-ecolog.ru