Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2905—11; 4.1.2908; 4.1.2910—11; 4.1.2911—11; 4.1.2915—11

Издание официальное

Москва • 2011

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2905—11; 4.1.2908—11; 4.1.2910—11; 4.1.2911—11; 4.1.2915—11

ББК 51.21+51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—88 с.

ISBN 978—5—7508—1049—9

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научным консультационным центром «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России.

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

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

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

ББК 51.21+51.23

Редактор Н. Е. Акопова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 16.11.11

Формат 60x88/16 Печ. л. 5,5

Тираж 200 экз. Заказ 145

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 Изоксафлютола в виде RPA 202248 в масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2905—11 4

Определение остаточных количеств Этаметсульфурон-метила в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2908—11 21

Определение остаточных количеств Фосэтил алюминия в плодах огурца, томата и томатном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2910—11 40

Определение остаточных количеств Римсульфурона в плодах томата и томатном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2911—11 55

Определение остаточных количеств Лямбда-Цигалотрина в семенах и масле подсолнечника методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2915—11 74

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Лямбда-Цигалотрина в семенах и масле подсолнечника методом капиллярной газожидкостной хроматографии

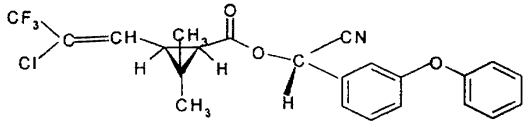
Методические указания МУК 4.1.2915—11

Свидетельство о метрологической аттестации № 0087.05.05.11 от 11.05.2011.

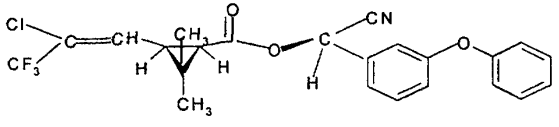
Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств Лямбда-Цигалотрина в семенах и масле подсолнечника в диапазоне 0,05—0,5 мг/кг.

Название по ИЮПАК: (S,R)-α-циано-3-феноксибензил (1R,1S)-цис-3-(2-хлор-3,3,3-трифторпропенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат (1:1).
Структурная формула:

(S) (Z)-(1R)-cis-



(R) (Z)-(1S)-cis



Эмпирическая формула: $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$.

Молекулярная масса: 449,9.

Агрегатное состояние: паста.

Цвет, запах: бесцветная.

Давление насыщенного пара: 0,001 мПа при 20 °С.

Коэффициент распределения в системе октанол/вода при 20 °С: K_{ow} logP = 7.

Растворимость в воде при 20 °С – 0,005 мг/л (pH 6,5).

Растворимость в органических растворителях г/дм^3: в ацетоне, гексане, метаноле, толуоле, этилацетате > 500.

Устойчив на свету. Стабилен при хранении в течение 6 месяцев при температуре 15—25 °С. Период полураспада в почве ($ДТ_{50}$) составляет от 4 до 12 недель.

Краткая токсикологическая характеристика: Лямбда-Цигалотрин относится к веществам опасным по острой оральной ($ЛД_{50}$ для крыс от 56 до 79 мг/кг), умеренно опасным веществам по дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс от 1 293 до 1 507 мг/кг, для кроликов более 2 000 мг/кг), но чрезвычайно опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ (4 ч) для крыс более 60 мг/м^{3}воздуха). Побочные отрицательные эффекты не обнаружены.

Область применения: Лямбда-Цигалотрин – инсектицид контактного и кишечного действия из группы синтетических пиретроидов, обладающий слабым репеллентным эффектом. Высоко эффективен в подавлении развития вредителей из отрядов жесткокрылых, перепончатокрылых, прямокрылых, двукрылых и чешуекрылых (имаго и личинки), а также отдельных видов клещей в посевах зерновых и овощных культур, кукурузы, хлопчатника, на плантациях картофеля, технических, ягодных и плодовых культур.

Применяется в России в качестве инсектицида на зерновых и зернобобовых культурах, кукурузе, сое, сахарной свекле, картофеле, капусте, томатах, хмеле, льне-долгунце, многолетних бобовых травах, крестоцветных культурах; на плантациях плодовых, ягодных, лекарственных и декоративных культур при норме расхода 5—20 г д.в./га в период вегетации культур до двух обработок за сезон.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД – 0,002 мг/кг массы человека;

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,1 мг/м^3; в атмосферном воздухе – 0,003 мг/м^3;

ПДК в воде водоема – 0,001 мг/дм^3;

ОДК в почве – 0,05 мг/кг;

МДУ в продукции (мг/кг): семена и масло рапса, горчицы, сои – 0,1; зерно кукурузы, капуста, томаты, горох, зерно хлебных злаков, картофель, морковь – 0,01; сахарная свекла и лук – 0,02; виноград – 0,15.

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 Лямбда-Цигалотрина

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, %
Семена подсолнечника	0,10—0,50 вкл.	25	3,54	9,84	13,78
	0,05—0,10 вкл.	50	2,67	7,42	10,39
Масло подсолнечника	0,10—0,50 вкл.	25	1,97	5,48	7,67
	0,05—0,10 вкл.	50	3,35	9,32	13,05

Таблица 2.

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для Лямбда-Цигалотрина

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, ±, %
Семена подсолнечника	0,05	0,05—0,5	88,9	2,7	1,1
Масло подсолнечника	0,05	0,05—0,5	86,9	2,3	0,9

2. Метод измерения

Метод основан на определении Лямбда-Цигалотрина с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием капиллярной колонки и детектора по захвату электронов после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами и на колонках с Флоризилом.

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

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность метода достигается за счет подбора колонки и условий программирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические «OHAUS», EP 114 с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г, класс точности по ГОСТ 24104-1 – специальный (I)	
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г «ACCULAB» V600, соответствуют классу точности по ГОСТ 24104-1 – средний (III)	
Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микрошприц для газовой хроматографии «Hamilton, 1700», объем 10 $мм^3$, фирма «SUPELCO», кат. № 20972	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
pH-метр/милливольтметр pH-150 0...14 pH; ± 1 999 мВ, номер госрегистрации № 10663	
Хроматограф газовый HP6890 Series GC System с детектором по захвату электронов (ЭЗД), регистрационный номер в государственном реестре средств измерения № 201/978	
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Лямбда-Цигалотрин, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 95 %, чист, ГСО 7732	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
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
Натрий серно-кислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Флоризил® (Магния силикат, 99 %, CAS 1343-88-0) для колоночной хроматографии, зернение 60/100 меш, фирма «Acros Organics»	

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1»	
Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат. № 3120-0250, фирма «NALGENE»	
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 B-480, фирма «Buchi»	
Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 $см^3$, и 4 000 $см^3$ ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая Rtx®-1 (100 % диметилполисилоксана), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма «Restek»	

Насос диафрагменный FT.19, фирма «KNF Neu Laboport»
Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—2 000 $см^3$ ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4 000 $см^3$ и приемной конической колбой объемом 1 000 $см^3$
Фильтры бумажные, «красная лента» ТУ-6-09-1678—86

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

4. Требования безопасности

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

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы контроля при проведении процедуры контроля погрешности анализа.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

7. Подготовка к определению

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

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм^3. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 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 марганцовокислый 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.

7.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией Лямбда-Цигалотрина 1,0 мг/см^3

Взвешивают 50 мг Лямбда-Цигалотрина в мерной колбе объемом 50 см^3. Навеску растворяют в гексане и доводят объем до метки гексаном. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике не более 4 месяцев.

7.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией Лямбда-Цигалотрина 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 гексаном. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных

растворов и для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике не более 1 месяца.

7.2.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией Лямбда-Цигалотрина 1,0 мкг/см^3

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки гексаном. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления стандартных растворов и для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 3 хранится в холодильнике не более 1 месяца.

7.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией Лямбда-Цигалотрина 0,1 мкг/см^3

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

7.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией Лямбда-Цигалотрина 0,05 мкг/см^3

Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки гексаном. Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 5 хранится в холодильнике не более 10 дней.

7.2.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией Лямбда-Цигалотрина 0,02 мкг/см^3

Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 2 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки гексаном. Стандартный раствор № 6 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 6 хранится в холодильнике не более 10 дней.

7.2.7. Стандартный раствор № 7 с концентрацией Лямбда-Цигалотрина 0,01 мкг/см^3

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

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Лямбда-Цигалотрина в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 0,1; 0,05; 0,02 и 0,01 мкг/см^3.

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

7.4. Подготовка колонки с Флоризилом для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Лямбда-Цигалотрина

7.4.1. Подготовка колонки с Флоризилом для очистки экстракта

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 4 г Флоризила с зернением 60/100 меш. и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. На слой Флоризила наносят слой безводного серно-кислого натрия толщиной 1 см.

Непосредственно перед использованием колонку промывают 15 см^3 ацетона, тщательно отжимают и 20 см^3 гексана.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения Лямбда-Цигалотрина на колонке с Флоризилом

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора лямбда-Цигалотрина в гексане с концентрацией 0,1 мкг/см^3 и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 5 см^3 гексана, тщательно обмывают стенки концентратора и наносят на заранее подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С. Исходную колбу последовательно обмывают 20 см^3 гексана и 15 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 10 : 1, полученные растворы вносят на колонку. Затем колонку последовательно промывают четырьмя порциями смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1 объемом 5 см^3 каждая. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

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

Определяют фракции, содержащие Лямбда-Цигалотрин, полноту смывания с колонки и необходимый объём элюата.

Изучение поведения Лямбда-Цигалотрина на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии Флоризила.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», № 2051—79 от 21.08.79, а также в соответствии с ГОСТ 22391—89 «Подсолнечник. Требования при заготовках и поставках», ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р 52465—2005 «Масло подсолнечное. ТУ» и ГОСТ Р 52062—2003 «Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб».

Семена подсолнечника, подсушивают до стандартной влажности, хранят в тканевых мешочках в сухом, защищенном от света месте при комнатной температуре не более 6 месяцев. Влажные семена замораживают и хранят в морозильной камере при –14 °С до 2 лет. Пробы подсолнечного масла хранят в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 10 суток.

9. Подготовка проб и выполнение измерений

9.1. Семена подсолнечника

9.1.1. Экстракция

Образец измельченных семян подсолнечника массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 $см^3$, прибавляют 50 $см^3$ ацетонитрила и помещают на 45 мин на аппарат для встряхивания проб. Пробу центрифугируют в течение 5 мин при скорости 4 000 оборотов в минуту и экстракт фильтруют в коническую колбу объемом 250 $см^3$ через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 30 $см^3$ ацетонитрила и помещая каждый раз на 30 мин на аппарат для встряхивания проб.

Из объединённого экстракта мерным цилиндром отбирают аликвоту объемом 22 $см^3$ ($^1/_5$ часть), помещают ее в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают до капель масла на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К масляному остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1 прибавляют 5 $см^3$ ацетонитрила, тщательно обмывают стенки концентратора, туда же приливают 50 $см^3$ дистиллированной воды, перемеши-

вают и переносят в делительную воронку объемом 250 $см^3$. Затем концентратор обмывают еще 50 $см^3$ дистиллированной воды и все смывы объединяют в делительной воронке. Добавляют 5 г сухого хлорида натрия и встряхивают воронку до полного растворения соли.

Лямбда-Цигалотрин экстрагируют тремя порциями гексана объемом по 30 $см^3$, каждый раз встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) собирают в концентратор объемом 250 $см^3$ через слой безводного сульфата натрия. Осушитель обмывают 10 $см^3$ гексана, объединяют смыв с основным экстрактом и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.3. Очистка экстракта на колонке с Флоризилом.

Сухой остаток, полученный по п. 9.1.2 растворяют в 5 $см^3$ гексана, обмывают стенки концентратора и вносят на заранее подготовленную колонку. Колонку промывают 20 $см^3$ гексана и 15 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 10 : 1, элюаты отбрасывают. Лямбда-Цигалотрин элюируют с колонки 15 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1, элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

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

9.2. Масло подсолнечника

9.2.1. Экстракция

Из пробы подсолнечного масла отбирают в стакан навеску массой 5 г и переносят ее в делительную воронку объемом 250 $см^3$ двумя порциями гексана объемом по 15 $см^3$. Лямбда-Цигалотрин экстрагируют тремя порциями ацетонитрила объемом по 50 $см^3$, встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой объединяют в коническую колбу объемом 250 $см^3$. Верхний слой (гексан) отбрасывают.

Из объединённого экстракта мерным цилиндром отбирают аликвоту объемом 30 $см^3$ ($^1/_5$ часть), помещают ее в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают до капель масла на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по схеме, указанной в пунктах 9.1.2 и 9.1.3.

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

9.3. Условия хроматографирования

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

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

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

Температура испарителя – 260 °С, режим Split, тип газа гелий, давление 20,2 psi, деление потока 15 : 1, split поток 14,8 $см^3$/мин.

Программированный нагрев колонки с 220 °С (выдержка 1 мин) по 10 град./мин до 260 °С (выдержка 7 мин), режим постоянный поток, поток колонки 1,0 $см^3$/мин, средняя скорость 31 см/с.

Абсолютное время удерживания Лямбда-Цигалотрина: 8,44 мин ± 2 %.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 0,01—0,1 нг.

10. Обработка результатов анализа

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

Альтернативная обработка результатов.

Содержание Лямбда-Цигалотрина рассчитывают по формуле:

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

X – содержание Лямбда-Цигалотрина в пробе, мг/кг;

$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, Hz;

$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, Hz;

A – концентрация стандартного раствора, мкг/$см^3$;

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

m – масса анализируемого образца, г;

P – содержание Лямбда-Цигалотрина в аналитическом стандарте, %.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

В случае если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание вещества в пробе менее 0,05 мг/кг*»*.

* – *0,05 мг/кг – предел обнаружения.*

13. Контроль качества результатов измерений

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

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

Контроль стабильности градуировочной характеристики для Лямбда-Цигалотрина проводят при смене основного градуировочного раствора № 1 каждые 4 месяца, при смене основных градуировочных растворов № 2 и № 3 – каждый месяц, при смене основных градуировочных растворов № 4, 5, 6 и 7 – каждые 10 дней, а также в начале и окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание Лямбда-Цигалотрина в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,01 до 0,1 мкг/см^3.

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

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq 4{,}5\text{, где}$$

X – концентрация Лямбда-Цигалотрина контрольного измерения, мкг/см^3;

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

4,5 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 4,5 %, 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 Лямбда-Цигалотрина, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 7.3.

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\bar{X}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно), мг/кг, при этом:

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

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

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{X}'} + \Delta^2_{л,\bar{X}}}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

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

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

14. Разработчики

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

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

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

gost.e-ecolog.ru