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 4.1.2758—4.1.2767—10

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.—163 с.

1. Методические указания разработаны ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора».

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 14.10.2010 № 2).

3. Введены впервые.

ББК 51.21

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

Содержание

Измерение концентраций клодинафоп-пропаргила в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2758—10 4

Измерение концентраций пропизохлора в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2759—10 18

Измерение концентраций мепикват хлорида в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2760—10 30

Определение остаточных количеств имидаклоприда в цитрусовых, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2761—10 46

Измерение концентраций метрафенона в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2762—10 62

Измерение концентраций мезосульфурон-метила, иодосульфурон-метил-натрия, дифлюфеникана и мефенпир-диэтила в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов хроматографическими методами: МУК 4.1.2763—10 75

Определение метрибузина в биологических средах экспериментальных животных (почках, печени, головном мозге, семенниках, моче, кале) методом капиллярной газожидкостной хроматографи: МУК 4.1.2764—10 ... 95

Измерение концентраций диметоата в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2765—10 111

Измерение концентраций тиенкарбазон-метила, ципросульфамида и изоксафлютола в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2766—10 121

Измерение концентраций флуоксастробина, клотианидина, протиоконазола и тебуконазола в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов хроматографическими методами: МУК 4.1.2767—10 139

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
16 ноября 2010 г.
Дата введения: 16 декабря 2010 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

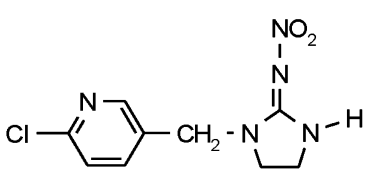
Определение остаточных количеств имидаклоприда в цитрусовых, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2761—10

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения массовых концентраций имидаклоприда в мякоти и соке цитрусовых, ягодах и соке винограда в диапазоне 0,01—0,2 мг/кг.

Имидаклоприд

1-(6-хлор-3-пиридилметил)-N-нитро-2-имидазолидин-2-илиденамин (IUPAC)



$C_9H_{10}ClN_5O_2$
Мол. масса 255,7

Бесцветное кристаллическое вещество со слабым характерным запахом. Температура плавления: 144 °С. Давление паров при 20 °С – 4×10^{-7} мПа. Растворимость в органических растворителях при 20 °С (г/дм^3): дихлорметан – 55; изопропанол – 1,2; толуол – 0,68; н-гексан – менее 0,1. Растворимость в воде при 20 °С – 0,61 г/дм^3. Коэффициент

распределения н-октанол-вода $K_{OW}\log P = 0,57$ (21 °С). Вещество стабильно к гидролизу при pH 5—11.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 450 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 5 000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс – 69 мг/м^3 (аэрозоль).

Область применения препарата

Имидаклоприд – инсектицид нервно-паралитического действия из класса неоникотиноидов, эффективно уничтожает листовую тлю, белокрылку, минеров, трипсов, колорадского жука, долгоносиков на хлопчатнике, рисе, картофеле, кукурузе, сахарной свекле, овощных, цитрусовых, плодовых (косточковых и семечковых) культурах в течение вегетационного периода. Вещество обладает системной активностью и может использоваться для обработки почвы и надземных органов растений.

МДУ имидаклоприда (в импортируемой продукции) в винограде и цитрусовых – 1,0 мг/кг.

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), $\pm\delta$, % $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Ягоды винограда	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	4,8	13	15
	более 0,1 до 0,2 вкл.	25	3,9	11	13
Виноградный сок	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	5,1	14	17
	более 0,1 до 0,2 вкл.	25	3,9	11	13
Мякоть цитрусовых	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	5,2	15	18
	более 0,1 до 0,2 вкл.	25	3,7	10	12
Цитрусовый сок	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	5,1	14	17
	более 0,1 до 0,2 вкл.	25	4,7	13	15

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

Таблица 2

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, ±, %
Ягоды винограда	0,01	0,01—0,2	85,6	4,3	2,3
Виноградный сок	0,01	0,01—0,2	87,0	4,0	2,1
Мякоть цитрусовых	0,01	0,01—0,2	86,2	4,9	2,6
Цитрусовый сок	0,01	0,01—0,2	85,0	4,8	2,6

2. Метод измерений

Метод основан на определении имидаклоприда с использованием обращенно-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

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны фирмы «Agilent»	Номер Госреестра 16193-06
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	ГОСТ 24104—2001
Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770—74

Меры массы	ГОСТ 7328—2001
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 $см^3$	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
Цилиндры мерные 2-го класса точности с пришлифованной пробкой вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Имидаклоприд, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,9 % (CAS № 138261-41-3) или стандартный образец предприятия состава пестицида имидаклоприда (СОП 28-06), аттестованное значение 96,5 %, абсолютная погрешность аттестованного значения ± 0,8 %	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14-2167—84
Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистилированная)	ГОСТ Р 52501—2005
н-Гексан (гексан), для ВЭЖХ	ТУ 6-09-06-657—84
Калий марганцовокислый (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 гидроксид, хч	ГОСТ 4328—77
Натрий сернокислый (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 фофора)	ТУ 6-09-4173—85
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), хч	ГОСТ 22300—76

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	
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
Гомогенизатор	
Груша резиновая	ТУ 9398-05-0576-9082—2003
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 250 $см^3$	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—2003
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Стаканы химические, вместимостью 100, 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	

Стеклянные палочки
Ректификационная колонна с числом
теоретических тарелок не менее 30
Ротационный вакуумный испаритель В-169
фирмы Buchi, Швейцария
Установка для перегонки растворителей
Хроматографическая колонка стальная,
длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм,
содержащая Eclipse XDB C18, зернение 5 мкм
Шприц для ввода образцов для жидкостного
хроматографа вместимостью 50—100 мм^3

Допускается применение 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—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—79, 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 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 раствора гидроксида натрия, 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 имидаклоприда 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. Приготовление раствора натрия гидроксида с молярной концентрацией 0,025 моль/дм^3 (0,025 М раствор)

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3, содержащую 300—400 см^3 деионизованной воды, помещают (1 ± 0,1) г натрия гидроксида, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 220 см^3 ацетонитрила, вносят 780 см^3 бидистиллированной воды, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр.

7.4. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.3) при скорости подачи растворителя 0,8 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.5. Приготовление градуировочных растворов

7.5.1. Исходный раствор имидаклоприда для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г имидаклоприда, растворяют в 50—70 см^3 ацетонитрила, доводят до метки этим же растворителем, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 6-ти месяцев.

Градуировочные растворы № 2—6 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.5.2. Раствор № 1 имидаклоприда для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10,0 см^3 исходного раствора имидаклоприда с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.5.1), доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике не 3-х месяцев.

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

7.5.3. Рабочие растворы № 2—6 имидаклоприда для градуировки (концентрация 0,05—1,0 мкг/см^3). В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5; 1,0, 2,0, 5,0 и 10 см^3 раствора № 1 имидаклоприда с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.5.2), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.3, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—6 с концентрацией имидаклоприда 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 и 1,0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике не более месяца.

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площадей пиков (мЕА · с) от концентрации имидаклоприда в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5-ти растворам для градуировки № 2—6.

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

Градуировочную характеристику проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значение площади отличается более, чем на 12 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

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

7.7.1. Смесь гексан–этилацетат (объемное соотношение 4 : 6). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 40 см^3 гексана и 60 см^3 этилацетата, перемешивают.

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

7.8. 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 смеси гексан–этилацетат (4 : 6, по объему). Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента, на который помещают слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонку последовательно промывают смесями гексан–этилацетат в объемном соотношении 2 : 8, затем 4 : 6, порциями по 30 см^3, скорость прохождения растворителя 1—2 капли в секунду. Колонка готова к работе.

7.9. Проверка хроматографического поведения имидаклоприда на колонке с флорисилом

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,2 см^3 раствора № 1 имидаклоприда с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.5.2), упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре водяной бани

не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 3 $см^3$ смеси гексан–этилацетат (4 : 6, по объему), помещая на ультразвуковую баню на 30—40 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 40 $см^3$ смеси гексан–этилацетат (4 : 6, по объему), элюат отбрасывают.

Затем колонку промывают последовательно 50 $см^3$ смеси гексан–этилацетат (2 : 8, по объему) и 50 $см^3$ этилацетата 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 имидаклоприда по п. 9.3.

Фракции, содержащие имидаклоприд, объединяют и вновь анализируют.

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

Примечание: Проверку хроматографического поведения имидаклоприда 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 ГОСТами: 25896—83 «Виноград свежий столовый, ТУ», 28472—90 «Виноград свежий ручной уборки для консервирования. Требования при заготовках и поставках», 4427—82 «Апельсины. ТУ», 4428—82 «Мандарины. ТУ», 4429—82 «Лимоны. ТУ», 26313—84 «Продукты переработки плодов и овощей», «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (№ 2051-79 от 21.08.79).

Отобранные пробы винограда, цитрусовых, сока хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более 7-ми дней. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С.

Перед анализом образцы ягод винограда и мякоти цитрусовых измельчают с помощью гомогенизатора.

9. Выполнение определения

9.1. Ягоды винограда, мякоть цитрусовых

9.1.1. Экстракция

Образец измельченных с помощью гомогенизатора ягод винограда или мякоти цитрусовых массой 20 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250—300 $см^3$, добавляют 100 $см^3$ ацетонитрила, интенсивно встряхивают (или гомогенизируют) в течение 1 мин, затем помещают на аппарат для встряхивания на 30 минут.

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 50 $см^3$ ацетонитрила при встряхивании в течение 30 мин, раствор фильтруют на воронке Бюхнера. Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в мерный цилиндр с пришлифованной пробкой вместимостью 250 $см^3$, перемешивают, ½ его часть, эквивалентную 10 г пробы, переносят в колбу для упаривания на 250 $см^3$, добавляют 20 $см^3$ воды и 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.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей. Водный остаток в колбе, полученный по п. 9.1.1 переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, колбу дополнительно обмывают 40 $см^3$ воды, которую также переносят в воронку. Вносят в воронку 10 $см^3$ н-гексана, интенсивно встряхивают в течение 1 мин. Верхний органический слой отбрасывают. Водную фазу возвращают в делительную воронку и операцию промывки повторяют новой порцией гексана объемом 10 $см^3$. Верхний гексановый слой отбрасывают. Водную фазу вновь возвращают в делительную воронку, вносят 20 $см^3$ насыщенного раствора хлористого натрия, перемешивают. Затем в делительную воронку с водным раствором 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 имидаклоприда повторяют еще дважды порциями дихлорметана объемом 30, затем 20 $см^3$. Объединенный дихлорметановый экстракт вновь возвращают в делительную воронку и промывают 20 $см^3$ 0,025 М раствора NaOH при встряхивании в течение 2 мин. После полного разделения фаз нижний дихлорметановый слой переносят в круглодонную колбу для упаривания вместимостью

150 см^3, фильтруя через слой безводного (около 1 см) сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в химическую воронку, 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 пп. 9.1.2 или 9.2.1, находящийся в круглодонной колбе, растворяют в 3 см^3 смеси гексан–этилацетат (4 : 6, по объему), помещая на ультразвуковую баню на 1 мин. Раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.7. Колбу обмывают дважды смесью гексан–этилацетат (4 : 6, по объему) порциями по 3 см^3, которые также наносят на колонку. Скорость прохождения растворителя через колонку – 1—2 капли в секунду. Промывают колонку 40 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 4 : 6, затем 50 см^3 смеси гексан–этилацетат в объемном соотношении 2 : 8,элюат отбрасывают.

Имидаклоприд элюируют с колонки 50 см^3 этилацетата 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 на содержание имидаклоприда по п. 9.3.

9.2. Виноградный и цитрусовый соки

9.2.1. Экстракция

Пробу сока массой 10 г помещают в коническую колбу на 250—300 см^3, вносят 80 см^3 бидистиллированной воды. Пробу переносят в делительную воронку на 250 см^3, ополаскивая колбу, в которой находилась проба дополнительной порцией воды объемом 20 см^3. Вносят в воронку 10 см^3 н-гексана, интенсивно встряхивают в течение 1 мин. Верхний органический слой отбрасывают. Водную фазу возвращают в делительную воронку и операцию промывки повторяют новой порцией гексана объемом 10 см^3. Верхний гексановый слой отбрасывают. Водную фазу вновь возвращают в делительную воронку, вносят 20 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия, перемешивают. Затем в делительную воронку с водным раствором 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 имидаклоприда повторяют еще дважды порциями дихлорметана объемом 30, затем 20 см^3. Объединенный дихлорметановый экстракт вновь возвращают в делительную воронку и промывают 20 см^3 0,025 М раствора NaOH при встряхивании в течение 2 мин. После полного разделения фаз нижний дихлорметановый слой переносят в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 150 см^3, фильтруя через

слой безводного (около 1 см) сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в химическую воронку, упаривают досуха и дополнительно очищают на колонке с флорисилом по п. 9.1.3.

9.3. Условия хроматографирования

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны

Рабочая длина волны: 268 нм

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

Температура колонки: 24 °С

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (22 : 78, по объему)

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

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

Ориентировочное время выхода имидаклоприда: 7,7—7,9 мин

Линейный диапазон детектирования 1—20 нг

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

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой, приготовленной по п. 7.3, не более, чем в 50 раз.

10. Обработка результатов анализа

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

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

C – концентрация имидаклоприда, 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.

K = 2 (ягоды винограда, мякоть цитрусовых) или 1 (соки), с учетом объема экстракта, взятого для анализа.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

$\overline{\tilde{O}}$ – 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 имидаклоприда 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:

$$C_д \geq \Delta_{л,\bar{О}} + \Delta_{л,\bar{О}'} \text{ где}$$

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Контрольный параметр процедуры ($K_к$) рассчитывают по формуле:

$$K_к = \overline{\tilde{О}'} - \overline{\tilde{О}} - C_д, \text{ где}$$

$\overline{\tilde{О}'}$, $\overline{\tilde{О}}$, $C_д$ – 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

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \qquad (2)$$

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 определяемых концентраций, табл. 1), %.

14. Разработчики

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

gost.e-ecolog.ru