Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

**Сборник методических указаний
по методам контроля
МУК 4.1.2907—11; 4.1.2923—4.1.2925—11;
4.1.2938—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, пищевых продуктах и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2907—11; 4.1.2923—4.1.2925—11; 4.1.2938—11

ББК 51.21+51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственном сырье, пищевых продуктах и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—70 с.

ISBN 978—5—7508—1025—3

1. Разработаны сотрудниками ГНУ Всероссийского НИИ защиты растений Россельхозакадемии.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы 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

ISBN 978—5—7508—1025—3

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

Содержание

Определение остаточных количеств прогексадиона-кальция в воде, почве, плодах и соке яблок методом методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2907—11 4

Определение остаточных количеств имидаклоприда в моркови, луке, горохе, зерне и соломе риса, зерне и масле сои, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2923—11 17

Определение остаточных количеств изопротурона и дифлюфеникана в воде, почве, зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2924—11 30

Определение остаточных количеств фенпироксимата в зеленой массе, зерне и масле сои методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2925—11 45

Определение остаточных количеств бифентрина в капусте, зерне гороха, сои и соевом масле методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2938—11 57

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

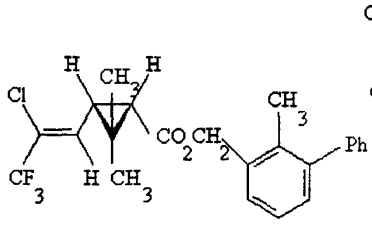
Определение остаточных количеств бифентрина в капусте, зерне гороха, сои и соевом масле методом газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2938—11

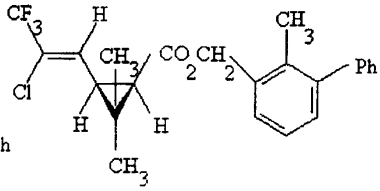
Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в капусте, зерне гороха, сои и соевом масле массовой концентрации бифентрина в диапазоне концентраций 0,01—0,1 мг/кг.

Бифентрин (ISO).

Структурная формула:



(z)-(1S)-cis



(z)-(1R)-cis

CA: (2-метил[1,1'-дифенил]-3-ил)метил 3-(2-хлор-3,3,3-трифтор-1-пропенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат

Мол. масса: 422,9.

Брутто формула: $C_{23}H_{22}ClF_3O_2$.

Химически чистый препарат – очень вязкая маслообразная жидкость, имеющая тенденцию к затвердеванию.

Температура плавления: 68—70,6 °С

Давление паров при 25 °С 0,024 mPa

Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{ow} log P>6

Растворимость в воде < 1μг/л;

Хорошо растворим в ацетоне (125 г/100 мл), хлороформе, дихлорметане, диэтиловом эфире и толуоле; слабо растворим в гептане и метаноле.

Устойчив в водном растворе при pH 5—9 (21 °С) в течение 21 дня.

Стабилен в течение 2 лет при температуре от 25 до 50 °С. В почве период полураспада DT_{50} 65—125 дней. Термостабилен до 250 °С; фотостабильность: естественный свет – DT_{50} = 255, искусственная лампа – DT_{50} = 11,9дн.

Класс токсичности по ВОЗ – II. Оральная токсичность (LD_{50}) для крыс 54,5 мг/кг

Гигиенические нормативы: ВМДУ бифентрина в капусте 1,0 мг/кг, для гороха и сои не установлены.

Область применения: инсектицид широкого спектра действия для борьбы с тлей, клещом, щитовкой, белокрылкой и другими на фруктовых, овощных, бахчевых, бобовых и зерновых культурах.

2. Методика определения бифентрина в капусте, зерне гороха, сои и соевом масле методом газожидкостной хроматографии

2.1. Принцип метода

Метод определения бифентрина в растительных объектах основан на экстракции пестицида органическим растворителем и очистке перераспределением между двумя несмешивающимися растворителями и, при необходимости, на колонке с силикагелем. Количественное определение бифентрина в капусте и горохе проводят методом газожидкостной хроматографии на насадочной колонке, в зерне и масле сои – на капиллярной колонке с использованием электронозахватного детектора (ДПР).

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

2.2. Метрологическая характеристика метода

Метрологическая характеристика метода представлена в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Метрологическая характеристика метода

Диапазон измерений, массовая концентрация, мг/кг	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель промежуточной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение в условиях вариации факторов «время», «оператор» в одной лаборатории), $\sigma_{Rл}$, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm\delta$, %
Капуста от 0,01 до 0,1 вкл.	8	9	11	22
Зерно гороха от 0,01 до 0,1 вкл.	7	8	10	20
Зерно сои от 0,01 до 0,1 вкл.	7	8	10	20
Масло сои от 0,01 до 0,1 вкл.	9	11	13	25
* соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ при коэффициенте охвата $k = 2$				

Таблица 2

Полнота извлечения бифентрина, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для $n = 20$, $P = 0,95$

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Капуста	0,01	0,01—0,1	86,3	4,9	4,4
Зерно гороха	0,01	0,01—0,1	89,0	3,9	3,5
Зерно сои	0,01	0,01—0,1	90,5	3,8	3,4
Масло сои	0,01	0,01—0,1	85,8	5,2	4,7

2.3. Избирательность метода

Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Хроматограф газовый «Кристалл 2000М» с ДЭЗ и хроматограф газовый Цвет 550 М или аналогичные с ДЭЗ (ДПР)	
Весы аналитические типа ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Весы технические ВЛКТ-500	ГОСТ 24104—2001
Колбы мерные на 10, 100, 1 000 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Пипетки градуированные	ГОСТ 29227—91
Цилиндры мерные на 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 23932—90

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Аналитический стандарт бифентрина с содержанием д.в. 97,8 %.	
Ацетонитрил для ВЭЖХ, «В-230НМ» или хч	ТУ 6-09-3534—87
Ацетон, осч	ТУ 2633-039-44493179—00
Азот газообразный в баллонах с редуктором	ТУ-6-16-40-14—88
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—79
Гексан, хч	ТУ 2631-003-05807999—98
Дихлорметан, хч	ТУ 6-09-2662—77
Натрий сернокислый безводный, ч, свежепрокаленный	ГОСТ 4166—76
Натрия хлорид, хч	ГОСТ 4233—77
Силикагель для колоночной хроматографии 60 (0,040—0,063 мм) (Merck, Германия)	
Хлороформ, чда	ТУ-2631-020-11291058—96
Этилацетат, хч	ГОСТ 1138—84

Допускается использование реактивов квалификацией не ниже указанных.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Колонка капиллярная кварцевая длиной 10 м, внутренним диаметром 0,53 мм с неподвижной фазой НР-1, толщина слоя 1,5 мкм

Колонка насадочная стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм

Ванна ультразвуковая УЗВ/100 ТН	
Воронки делительные емкостью 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки химические конусные	ГОСТ 25336—82
Воронка Бюхнера	ГОСТ 0147
Колба Бунзена	ГОСТ 5614—75
Колбы-концентраторы емкостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы плоскодонные емкостью 300 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колонка стеклянная хроматографическая длиной 25 см, диаметром 10 мм	
Мельница электрическая лабораторная	ТУ 46-22-236—79
Микрошприц МШ-10	ТУ 2-833-106
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Ротационный вакуумный испаритель Büchi R-200/205 (Швейцария)	
Стаканы химические	ГОСТ 25336—82Е
Стекловата	
Фильтры бумажные «красная лента»	ТУ 6.091678—86

Допускается использование другого вспомогательного оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При проведении работы необходимо соблюдать требования техники безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами (ГОСТ 12.1.005, 12.1.007). Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

При выполнении измерений с использованием газового хроматографа и работе с электроустановками соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 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».

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом газожидкост-

ной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений выполняют 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 газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Отбор проб и хранение

Отбор проб капусты проводят в соответствии с ГОСТ 1724—85 «Капуста белокочанная свежая. Заготовка и поставка» или ГОСТ 7967—87 «Капуста краснокочанная свежая. Заготовка и поставка».

Отбор проб зерна гороха проводят в соответствии с ГОСТ 28674—90 «Горох. Требования по заготовке и поставке». Для длительного хранения аналитические пробы капусты и зерна гороха помещают в герметично закрытый двойной полиэтиленовый пакет и хранят в морозильной камере с температурой –18 °С.

Отбор проб зерна сои для анализа проводят в соответствии с ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб».

Пробы зерна просушивают до стандартной влажности и хранят в закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре.

Пробы растительного масла хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в закрытой стеклянной таре не более 2 месяцев.

8. Подготовка к определению

8.1. Кондиционирование колонки

Капиллярную и или насадочную колонку перед анализом кондиционируют в токе азота при температуре 250 °С до установления нулевой линии.

8.2. Подготовка и очистка реактивов и растворителей

Перед началом работы рекомендуется проверить чистоту применяемых органических растворителей. Для этого 100 $см^3$ растворителя упаривают в ротационном вакуумном испарителе при температуре 40 °С до объема 1,0 $см^3$ и хроматографируют. При обнаружении мешающих

определению примесей очистку растворителей производят в соответствии с типовыми методиками.

8.3. Приготовление стандартного и градуировочных растворов

8.3.1. *Основной раствор с концентрацией 0,5 мг/см^3*: точную навеску бифентрина (50 ± 0,5 мг) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в ацетоне и доводят объем до метки гексаном.

Градуировочные растворы бифентрина с концентрациями 0,05, 0,1, 0,25 и 0,5 мкг/см^3 готовят методом последовательного разбавления основного раствора 1 по объему, используя гексан.

8.3.2. *Раствор № 1 с концентрацией бифентрина 0,5 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 0,1 см^3 основного раствора и доводят объем до метки гексаном.

8.3.3. *Раствор № 2 с концентрацией бифентрина 0,25 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 5 см^3 раствора № 1 и доводят объем до метки гексаном.

8.3.4. *Раствор № 3 с концентрацией бифентрина 0,1 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 2 см^3 раствора № 1 и доводят объем до метки гексаном.

8.3.5. *Раствор № 4 с концентрацией бифентрина 0,05 мкг/см^3*: в мерную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 1 см^3 раствора № 1 и доводят объем до метки гексаном.

Основной раствор можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение 1 месяца, градуировочные растворы – в течение суток.

Для внесения в образец при определении полноты извлечения используют основной раствор бифентрина, разбавленный гексаном до соответствующей концентрации.

8.4. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в хроматограф вводят по 1 мм^3 градуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых концентраций), измеряют высоты или площади пиков и строят график зависимости среднего значения высоты (площади) пика от концентрации бифентрина в градуировочном растворе (мкг/см^3).

Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_K|}{C} \cdot 100 \le \lambda_{контр.}, \text{ где}$$

C – аттестованное значение массовой концентрации бифентрина в градуировочном растворе;

C_K – результат контрольного измерения массовой концентрации бифентрина в градуировочном растворе;

$\lambda_{контр.}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{контр.}$ = 10 % при P = 0,95).

8.5. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстракта

В нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 1 см помещают тампон из стекловаты, вносят суспензию 8 г силикагеля в 40 см^3 гексана и насыпают 2,5 г безводного сернокислого натрия, дают растворителю стечь до верхнего края сорбента. Колонку промывают 40 см^3 гексана со скоростью 1—2 капли в секунду, после чего она готова к работе.

8.6. Проверка хроматографического поведения бифентрина на колонке с силикагелем

В подготовленную колонку вносят 1 см^3 стандартного раствора бифентрина с концентрацией 0,1 мкг/см^3, раствору дают впитаться, после чего через колонку пропускают 20 см^3 гексана, элюат отбрасывают. Затем пропускают 80 см^3 смеси гексан–этилацетат (95 : 5), отбирая фракции по 10 см^3 каждая, упаривают досуха, остаток растворяют в 1 см^3 гексана и анализируют на содержание бифентрина по п. 2.6.8. Фракции, содержащие бифентрин, объединяют, упаривают досуха, остаток растворяют в 1 см^3 гексана и анализируют по п. 2.6.8. Рассчитывают содержание бифентрина в элюате, определяя полноту вымывания вещества из колонки и необходимый для этого объем элюента.

Примечание: профиль вымывания бифентрина может меняться при использовании новой партии сорбента.

8.7. Подготовка приборов и средств измерения

Установка и подготовка всех приборов и средств измерения проводится в соответствии с требованиями технической документации.

9. Проведение определения

9.1. Экстракция бифентрина из капусты

Анализируемые объекты измельчают, берут навеску (10 ± 0,1) г, помещают в коническую колбу на 250 см^3, проводят экстракцию 50 см^3 60 %-го водного ацетона на ультразвуковой бане в течение 15 мин, экстракцию повторяют дважды порциями по 40 см^3. Объединенный экстракт фильтруют через бумажный фильтр «красная лента», фильтр обмывают 10 см^3 водного ацетона, половину объединенного экстракта отбрасывают. Оставшуюся часть экстракта (эквивалентную 5 г образца) упаривают на роторном испарителе при температуре не выше 40 °С до водного остатка, который переносят в делительную воронку на 250 см^3 и добавляют равный объем 10 %-го раствора хлорида натрия, после чего проводят экстракцию бифентрина хлороформом трижды порциями по 30 см^3. После полного расслоения жидкостей* водную фазу отбрасывают, хлороформные экстракты фильтруют через слой безводного сульфата натрия (10 г) в колбу-концентратор объемом 250 см^3, осушитель промывают 10—15 см^3 хлороформа. Экстракт упаривают на роторном испарителе при температуре 50—60 °С. Сухой остаток растворяют в 5 см^3 гексана и 1 мм^3 вводят в испаритель хроматографа. При наличии на хроматограмме пиков коэкстрактивных веществ, мешающих определению бифентрина, проводят очистку по п. 9.5.

9.2. Экстракция бифентрина из зерна гороха

Навеску зерна гороха массой (10 ± 0,1) г, размолотого на лабораторной мельнице, помещают в коническую колбу на 100 см^3 и экстрагируют бифентрин 40 см^3 ацетона на ультразвуковой бане в течение 15 мин, гомогенат фильтруют через фильтр «красная лента» в мерный цилиндр на 250 см^3, экстракцию повторяют дважды по 30 см^3 ацетона. Фильтр обмывают 10 см^3 ацетона. Объединенные экстракты перемешивают и количественно переносят в коническую колбу, которую помещают в морозильную камеру с температурой –18 °С на 2—3 ч. После вымораживания экстракт фильтруют через бумажный фильтр «красная лента», фильтр и колбу обмывают по 10 см^3 охлажденного ацетона. К содержимому колбы добавляют 40 см^3 воды так, чтобы соотношение растворителей ацетон–вода составляло 3 : 2. Экстракцию пестицида хлороформом проводят трижды порциями по 40 см^3 в делительной воронке на

---

* При образовании сравнительно стойких эмульсий для ускорения расслаивания добавляют 10—15 см^3 насыщенного раствора хлорида натрия и/или 2—5 см^3 метанола.

500 см^3. После полного разделения фаз хлороформный экстракт фильтруют через слой безводного сульфата натрия (10 г) в колбу-концентратор на 250 см^3, осушитель промывают 10—15 см^3 хлороформа. Полученный экстракт выпаривают на роторном испарителе при температуре 50—60 °С. Сухой остаток растворяют в 2 см^3 гексана на ультразвуковой бане и хроматографируют. При необходимости проводят очистку по п. 9.5.

9.3. Экстракция бифентрина из зерна сои

Берут навеску зерна сои (10 ± 0,1) г, измельчают его в фарфоровой ступке и количественно переносят в коническую колбу на 300 см^3, добавляют 100 см^3 80 %-го водного ацетонитрила и экстрагируют бифентрин на ультразвуковой бане в течение 5 мин. Экстракцию повторяют дважды порциями по 50 см^3. Объединенный экстракт фильтруют через бумажный фильтр «красная лента» в чистую колбу на 250 см^3, фильтр обмывают дважды 20 см^3 водного ацетонитрила. Фильтрат переносят в делительную воронку на 500 см^3, добавляют 30 см^3 гексана и встряхивают воронку в течение 2—3 мин. После разделения фаз гексан отбрасывают, ацетонитрильный слой возвращают в делительную воронку и повторяют промывку гексаном дважды порциями по 30 см^3. Водно-ацетонитрильный экстракт переносят в колбу-концентратор объемом 250 см^3 и упаривают на роторном испарителе при температуре 50—60 °С до водного остатка. Водный остаток переносят в делительную воронку объемом 250 см^3, колбу обмывают 30 см^3 10 %-го хлористого натрия и смыв добавляют к водному остатку. Затем в делительную воронку добавляют 50 см^3 дихлорметана, встряхивают 2—3 мин и оставляют до полного разделения фаз. Органическую фазу фильтруют в колбу-концентратор через фильтр «красная лента» со слоем безводного сернокислого натрия. Экстракцию бифентрина из водной фазы повторяют дважды порциями дихлорметана по 30 см^3. Объединенный экстракт упаривают на роторном испарителе при температуре не выше 40 °С до сухого остатка. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 гексана и 1 мм^3 вводят в испаритель хроматографа. При наличии на хроматограмме пиков коэкстрактивных веществ, мешающих определению бифентрина, проводят очистку по п. 9.5.

9.4. Экстракция бифентрина из масла сои

Навеску масла (10 ± 0,1) г растворяют в 100 см^3 гексана в плоскодонной колбе объемом 250 см^3 в ультразвуковой ванне в течение 5 мин и оставляют на час. Затем экстракт количественно переносят в дели-

тельную воронку объемом 250 см^3, добавляют 100 см^3 ацетонитрила и встряхивают воронку в течение 2—3 мин. После разделения фаз ацетонитрильный слой собирают, пропуская через фильтр «красная лента» со слоем безводного сульфата натрия в мерный цилиндр на 250 см^3. Экстракцию ацетонитрилом повторяют дважды порциями по 50 см^3. Объединенный экстракт переносят в чистую делительную воронку объемом 250 см^3 и ацетонитрильный слой трижды промывают гексаном порциями по 15—20 см^3. Гексановый слой отбрасывают, а промытый ацетонитрильный экстракт упаривают до сухого остатка на роторном испарителе при температуре не выше 50—60 °С.

Сухой остаток растворяют в 1 см^3 гексана и хроматографируют. При наличии мешающих примесей дополнительную очистку проводят на колонке с силикагелем по п. 9.5.

9.5. Очистка экстрактов на колонке с силикагелем

Количественно переносят в кондиционированную хроматографическую колонку (п. 8.5) 1 см^3 полученного по пп. 9.1—9.4 экстракта, дают впитаться, после чего через колонку пропускают 20 см^3 гексана, элюат отбрасывают. Затем колонку промывают 30 см^3 смеси гексан–этилацетат (95 : 5). Первые 20 см^3 элюата отбрасывают, следующие 10 см^3 собирают в колбу-концентратор на 50 см^3, выпаривают досуха на роторном испарителе, растворяют в 1 см^3 гексана и хроматографируют.

9.6. Условия хроматографирования

9.6.1. Хроматографирование экстрактов капусты и зерна гороха

Хроматограф Цвет-550М с ДПР. Колонка насадочная стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм. Температура колонки 205 °С, испарителя 230 °С, детектора 300 °С. Расход газа-носителя (азот) через колонку 43,5 см^3/мин. Навеска 10 г. Конечный объем экстракта 2 см^3. Дозируемый объем 1 мм^3. Время удерживания бифентрина (3,35 ± 0,01) мин.

9.6.2. Хроматографирование экстрактов зерна и масла сои

Хроматограф газовый «Кристалл 2000М» с ДЭЗ.

Колонка капиллярная кварцевая длиной 10 м, внутренним диаметром 0,53 мм с неподвижной фазой НР-1, толщина слоя 1,5 мкм.

Температура колонки 200 °С, температура испарителя 230 °С, детектора 300 °С.

Расход газа-носителя (азот) через колонку $Г_1$ – 8,4 см ^{3}/мин (давление на входе 105 кПа), $Г_2$ – 41,5 см ^{3}/мин, $Г_3$ – 20 см ^{3}/мин. Деление потока 1 : 5. Объем вводимой пробы 1 мм^3.

Время удерживания бифентрина (4,97 ± 0,08) мин.

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки, содержание бифентрина в пробе (X, мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{H_2 \cdot C \cdot V}{H_1 \cdot P}, \text{ где}$$

H_1 – высота (площадь) пика бифентрина в стандартном растворе, мм (мв · с);

H_2 – высота (площадь) пика бифентрина в анализируемой пробе, мм (мв · с);

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

P – навеска анализируемого образца, г;

C – концентрация бифентрина в стандартном растворе, мкг/см^3.

Содержание остаточных количеств бифентрина в анализируемом образце вычисляют как среднее из 2-х параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор бифентрина 1 мкг/см^3, разбавляют.

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 ($r = 2{,}8\sigma_r$).

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг.

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

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

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

содержание вещества в пробе «менее нижней границы определения» (например: менее 0,01,*

*где * – 0,01 мг/кг – предел определения бифентрина в капусте, зерне гороха, сои и масле сои).*

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 с применением метода добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

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

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

Результат контроля процедуры K_K рассчитывают по формуле:

$$K_K = X' - X - C_д, \text{ где}$$

X', X, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг (мг/дм^3).

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л.X'} + \Delta^2_{л.X}} \quad (1)$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($К_к$) с нормативом контроля (К).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_K| \le K \quad (2)$$

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 к 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):

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

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

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

14. Разработчики

Долженко В. И., Цибульская И. А., Карпова Л. М. (ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений, Санкт-Петербург).

Методика прошла метрологическую экспертизу (Свидетельство об аттестации № 01.5.04.008) и внесена в Федеральный реестр (ФР.1.31.2011.10398).

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

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2907—11; 4.1.2923—4.1.2925—11; 4.1.2938—11

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

Подписано в печать 21.10.11

Формат 60x88/16 Печ. л. 4,5

Тираж 200 экз. Заказ 133

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

gost.e-ecolog.ru