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

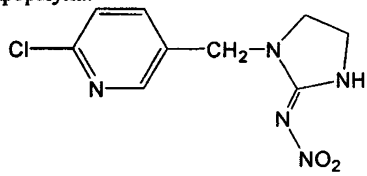
Определение остаточных количеств имидаклоприда в моркови, луке, горохе, зерне и соломе риса, зерне и масле сои, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2923—11

Настоящий документ устанавливает методику измерения массовых концентраций имидаклоприда в моркови, луке, зерне гороха, зерне риса и сои, ягодах и соке винограда в диапазоне концентраций 0,01—0,1 мг/кг, в масле сои в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг, в соломе риса в диапазоне 0,04—0,4 мг/кг.

Действующее вещество: имидаклоприд.

Структурная формула:



1-(6-хлор-3-пиридилметил)-N-нитроимидазолидин-2-илиденамин (IUPAC)
1-[(6-хлор-3-пиридинил)метил]-N-нитро-2-имидазолидинимин (CA)

Брутто формула: $C_9H_{10}ClN_5O_2$.

Мол. масса: 255,7.

Химически чистый имидаклоприд представляет собой бесцветные кристаллы со слабым характерным запахом. Температура плавления 144 °С, давление паров 4×10^{-7} мПа (20 °С), 9×10^{-7} мПа (25 °С). Коэф-

фициент распределения в системе н-октанол-вода K_{ow} lgP = 0,57 (21 °С). Растворимость (г/дм^3) при 20 °С: в воде – 0,61; дихлорметане – 55; изопропаноле – 1,2; толуоле – 0,68; н-гексане < 0,1. Стабилен к гидролизу при pH 5—11.

Острая пероральная токсичность LD_{50} для крыс – 450 мг/кг. Острая дермальная токсичность (24 ч) для крыс LD_{50} > 5 000 мг/кг. Не ирритант для кожи и глаз (кролики). Острая ингаляционная токсичность LC_{50} (4 ч) для крыс > 5 323 мг/м^3, 69 мг/м^3 воздуха (аэрозоль). LC_{50} (96 ч) для рыб – 211 (237) мг/дм^3. Группа токсичности по EPA и ВОЗ – II. Мутагенной и тератогенной активности в стандартных тестах не обнаружено.

Область применения: имидаклоприд – системный инсектицид и инсекто-протравитель группы неоникотиноидов. Эффективно уничтожает листовую тлю, белокрылку, минеров, трипсов, колорадского жука, долгоносиков на хлопчатнике, рисе, картофеле, кукурузе, сахарной свекле, овощных культурах, цитрусовых, косточковых и семечковых плодовых в течение вегетационного периода. Может использоваться для обработки, как почвы, так и надземных органов растений.

В России гигиенические нормативы для имидаклоприда в моркови, луке, зерне гороха, зерне риса, зерне и масле сои, ягодах и соке винограда не установлены.

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.

Таблица 1

Метрологические параметры

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), ± δ, %
1	2	3	4	5
Виноград ягоды от 0,01 до 0,1 вкл.	7	9	11	22

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
Виноград сок от 0,01 до 0,1 вкл.	6	7	9	18
Лук от 0,01 до 0,1 вкл.	6	7	9	17
Морковь корнеплоды от 0,01 до 0,1 вкл.	5	7	8	16
Зерно гороха от 0,01 до 0,1 вкл.	6	7	9	17
Зерно риса от 0,01 до 0,1 вкл.	5	7	8	16
Солома риса от 0,04 до 0,4 вкл.	6	7	9	17
Зерно сои от 0,04 до 0,4 вкл.	6	7	9	18
Масло сои от 0,02 до 0,2 вкл.	6,5	8	8	15
* Соответствует расширенной неопределенности $U_{отн}$ при коэффициенте охвата $k = 2$				

Таблица 2

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

Объект анализа	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон измеряемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение S, %	Доверительный интервал среднего результата, ± %
Виноград ягоды	0,01	0,01—0,1	88,9	9,24	3,77
Виноград сок	0,01	0,01—0,1	90,4	5,01	2,05
Лук	0,01	0,01—0,1	89,8	3,97	1,62
Морковь корнеплоды	0,01	0,01—0,1	84,1	2,16	0,88
Зерно гороха	0,01	0,01—0,1	92,6	3,25	1,33
Зерно риса	0,01	0,01—0,1	95,4	2,24	0,91
Солома риса	0,04	0,04—0,4	88,3	3,55	1,45
Зерно сои	0,01	0,01—0,1	91,7	4,90	2,00
Масло сои	0,02	0,02—0,2	88,7	1,75	0,72

2. Метод измерения

Методика основана на определении имидаклоприда методом ВЭЖХ с использованием УФ-детектора после его жидкостной экстракции из твердых образцов, масла сои и виноградного сока с последующей очисткой экстрактов на концентрирующих патронах, заполненных силикагелем.

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

Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф «Альянс» фирмы «Waters» с УФ-детектором (Waters 2487) с дегазатором и автоматическим пробоотборником	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Колбы мерные на 25, 50, 100 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микродозаторы Ленпипет переменного объема от 200 до 1 000 $мм^3$ и от 1 до 5 $см^3$, вид климатического исполнения УХЛЧ.2	ГОСТ 50444
Пипетки градуированные объемом 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
pH-метр универсальный ЭВ-74	ГОСТ 22261—76
Цилиндры мерные на 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1774—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил для ВЭЖХ, сорт 1 или хч	ТУ 6-09-3534—87
Вода дистиллированная, деионизированная, бидистиллированная	ГОСТ 6709—79
Изопропиловый спирт	ТУ 2632-015-11291058—95
Имидаклоприд, аналитический стандарт с содержанием д.в. 99,9 % (Sigma-Aldrich)	
Метилен хлористый	ТУ 2631-019-44493179—98
н-Гексан, хч, свежеперегнанный	ТУ 2631-003-05807999—98
Натрия гидроксид, хч	ГОСТ 4328—77

Натрий сернокислый безводный, ч, свежепрокаленный	ГОСТ 4166—76
Этиловый эфир уксусной кислоты, чда	ГОСТ 22300—76

Допускается использование реактивов квалификацией не ниже указанных.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Аналитическая колонка Symmetry C18 или Sun Fire C18 (250 × 4,6) мм, 5 мкм (Waters, USA)	
Бидистиллятор	
Ванна ультразвуковая УЗВ-1.3	ГОСТ Р МЭК 60335-2-15—98
Воронки делительные объемом 250 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные В-75-110	ГОСТ 25336—82
Гомогенизатор	МРТУ 42-1505—63
Колбы плоскодонные на шлифах КШ 250 29/32 ТС	ГОСТ 25336—82
Колбы-концентраторы емкостью 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Мельница ножевая РМ-120 и лабораторная зерновая ЛМЗ	ТУ 1-01-0593—79
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Патроны концентрирующие Диапак силикагель (Биохиммак) 0,4 г	
Предколонка Waters SunFire C18 (20 × 4,6) мм, 5 мкм (Waters, USA)	
Ротационный испаритель вакуумный Buchi R-205 (Швейцария)	
Стаканы химические объёмом 100, 200 и 500 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Фильтры бумажные «красная лента»	ТУ 6.091678—86

Допускается использование другого вспомогательного оборудования с техническими характеристиками не хуже указанных.

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 жидкостного 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 высокоэффективной жидкостной 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 жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к определению

7.1. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа колонку (Symmetry C-18) кондиционируют в потоке подвижной фазы (1 $см^3$/мин) до стабилизации нулевой линии в течение 1—2 ч.

7.2. Приготовление растворов

7.2.1. *Приготовление 50 %-го раствора ацетона:* в мерную колбу емкостью 1 л помещают 500 мл ацетона и доводят объем до метки дистиллированной водой.

7.2.2. *Приготовление 1 М раствора NaOH:* 40 г едкого натра помещают в мерную колбу емкостью 1 000 $см^3$, растворяют при перемешивании в 600 $см^3$ дистиллированной воды и доводят объем раствора до метки.

7.2.3. *Приготовление 0,025 М раствора NaOH:* 25 $см^3$ 1 М раствора едкого натра помещают в мерную колбу емкостью 1 000 $см^3$ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

7.2.4. *Приготовление подвижной фазы:* в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают 200 см^3 ацетонитрила и доводят объем до метки водой для ВЭЖХ.

7.2.5. *Приготовление элюента № 1:* в колбе на 1 000 см^3 смешивают 600 см^3 н-гексана и 400 см^3 этилацетата.

7.3. Приготовление основного и градуировочных растворов

7.3.1. *Основной раствор с концентрацией 0,1 мг/см^3*: точную навеску имидаклоприда (50 ± 0,1) мг помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в ацетонитриле и доводят до метки тем же растворителем.

7.3.2. Градуировочные растворы с концентрациями 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 и 2,0 мкг/см^3 готовят методом последовательного разбавления по объему, используя раствор подвижной фазы.

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

При изучении полноты определения для внесения в матрицу используют ацетонитрильные растворы имидаклоприда с концентрациями 1,0 и 10,0 мкг/см^3, которые готовят из основного стандартного раствора с концентрацией 0,1 мг/см^3 методом последовательного разбавления ацетонитрилом.

Растворы для внесения в масло готовят из стандартного раствора с концентрацией 0,1 мг/см^3 методом последовательного разбавления по объему изопропиловым спиртом.

7.4. Построение градуировочного графика

Для установления градуировочной характеристики (площадь пика – концентрация имидаклоприда в растворе) в хроматограф вводят по 20 мм^3 градуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых концентраций). Затем измеряют площади пиков и строят график зависимости среднего значения площади пика от концентрации имидаклоприда в градуировочном растворе.

Методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент (K) в уравнении линейной регрессии:

$$C = KS, \text{ где}$$

S – площадь пика градуировочного раствора.

Градуировку признают удовлетворительной, если значение коэффициента линейной корреляции оказывается не ниже 0,99.

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 имидаклоприда в градуировочном растворе;

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

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

7.5. Подготовка концентрирующего патрона Диапак-силикагель для очистки экстракта

Концентрирующий патрон Диапак-силикагель промывают 5 см^3 гексана со скоростью потока не более 2 см^3/мин.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб моркови производится в соответствии с ГОСТ 1721—85 «Морковь столовая свежая заготовляемая и поставляемая»; отбор проб лука – по ГОСТ 1723—86 «Лук репчатый свежий, заготовляемый и поставляемый» и ГОСТ 27166—86 «Лук репчатый свежий реализуемый»; отбор проб гороха – по ГОСТ 28674—90 «Горох. Требования по заготовке и поставке»; отбор проб риса – по ГОСТ 6293—90 «Требования при заготовке и поставках»; отбор проб сои – по ГОСТ 10852—86. «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб»; отбор проб винограда – по ГОСТ 25896—83 «Виноград свежий столовый. Технические условия».

Для длительного хранения аналитические пробы моркови, лука и ягод винограда помещают в морозильную камеру с температурой –18 °С и хранят в закрытой полиэтиленовой таре. Пробы виноградного сока хранят до анализа в морозильной камере при температуре не выше –18 °С в течение месяца, в холодильнике при температуре 0—4 °С в стеклянной таре с притертой пробкой в течение недели.

Пробы зерна риса, сои, гороха подсушивают до стандартной влажности и хранят в закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре при

комнатной температуре. Сухие образцы могут храниться в течение года. Перед анализом пробы зерна доводят до стандартной влажности и измельчают. Пробы соевого масла хранят в холодильнике при 0—4 °С в закрытой стеклянной таре не более 2 месяцев.

9. Проведение определения

9.1. Определение имидаклоприда в луке, корнеплодах моркови, ягодах винограда, зерне гороха, зерне и соломе риса

Навеску, массой (20 ± 0,1)г измельченных проб растительного происхождения (лук, морковь, ягоды, зерно) или (5 ± 0,05) г соломы риса помещают в коническую колбу емкостью 100 мл и экстрагируют имидаклоприд 50 см^3 50 %-го водного ацетона на ультразвуковой установке в течение 15 мин. Суспензию фильтруют через бумажный фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще 40 см^3 50 %-го водного ацетона. Объединенные экстракты упаривают на роторном испарителе при температуре 40 °С до водного остатка.

Водный остаток доводят до объема 100 см^3 дистиллированной водой. Пробу помещают в делительную воронку емкостью 500 см^3 и промывают 30 см^3 гексана, встряхивая смесь в течение 1—2 мин (верхний органический слой отбрасывают). Водную фазу экстрагируют трижды хлористым метиленом порциями по 30 см^3, встряхивая смесь каждый раз в течение 2—3 мин и собирая нижний органический слой. Объединённый органический экстракт промывают в делительной воронке 25 см^3 0,025 М раствора NaOH, встряхивая смесь в течение 1—2 мин и собирая нижний органический слой. Полученный экстракт пропускают через слой безводного сульфата натрия (2 г), осушитель промывают 10—15 см^3 хлористого метилена. После этого экстракт выпаривают досуха на ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С. Дальнейшую очистку экстракта проводят на патроне по п. 9.4.

9.2. Определение имидаклоприда в соке винограда

Перед проведением анализа пробу сока массой (20 ± 0,1) г доводят до объёма 100 см^3 дистиллированной водой. Пробу помещают в делительную воронку емкостью 500 см^3 и промывают 30 см^3 гексана, встряхивая смесь в течение 1—2 мин (верхний органический слой отбрасывают). Водную фазу экстрагируют трижды хлористым метиленом порциями по 30 см^3, встряхивая смесь каждый раз в течение 2—3 мин и собирая нижний органический слой. Объединенный хлористометиленовый экстракт пропускают через слой безводного сульфата натрия (2 г), осу-

шитель промывают 10—15 см^3 хлористого метилена. После этого объединенный экстракт выпаривают досуха на ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С. Дальнейшую очистку экстракта проводят на патроне по п. 9.4.

9.3. Определение имидаклоприда в зерне и масле сои

Навеску измельченного зерна массой (20 ± 0,1) г помещают в коническую колбу емкостью 100 см^3 и экстрагируют имидаклоприд 40 см^3 ацетонитрила на ультразвуковой установке в течение 15 мин. Суспензию фильтруют через бумажный фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют дважды порциями по 30 см^3.

Навеску масла массой (10 ± 0,1) г помещают в делительную воронку емкостью 250 см^3 и экстрагируют имидаклоприд трижды ацетонитрилом порциями по 30 см^3, встряхивая смесь каждый раз в течение 2—3 мин и собирая нижний органический слой.

Объединенные экстракты семян или масла промывают гексаном в делительных воронках дважды по 25 см^3, встряхивая смесь каждый раз в течение 1—2 мин и собирая нижний органический слой.

После этого экстракты выпаривают досуха на ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С. Дальнейшую очистку экстрактов проводят на патроне по п. 9.4.

9.4. Очистка на концентрирующем патроне Диапак-силикагель

Сухой остаток в колбе, полученный при упаривании очищенных по п.п. 9.1—9.3 экстрактов растительных материалов количественно переносят двумя порциями смеси гексан – этилацетат (60 : 40, по объему) по 2 см^3 каждая в подготовленный концентрирующий патрон Диапак-силикагель (п. 7.5). Промывают патрон 5 см^3 элюента № 1, который отбрасывают. Имидаклоприд элюируют с 10 см^3 этилацетата со скоростью 2 см^3/мин. Полученный раствор выпаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухой остаток растворяют в 2 см^3 подвижной фазы для ВЭЖХ и 20 мм^3 раствора вводят в жидкостный хроматограф.

9.5. Условия хроматографирования

Жидкостный хроматограф «Альянс» фирмы «Waters» с УФ-детектором (Waters 2487), снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки. Аналитическая колонка Symmetry C18 или Sun Fire C18 (250 × 4,6) мм, 5 мкм (Waters, USA). Предколонка SunFire C18 (250 × 4,6) мм, 5 мкм (Waters, USA) для защиты аналитиче-

ской колонки. Температура колонки (30 ± 1) °С. Подвижная фаза: ацетонитрил–вода в объемном соотношении 20 : 80. Скорость потока элюента: 1 $см^3$/мин. Рабочая длина волны 268 нм. Объем вводимой пробы 20 $мм^3$. Время удерживания имидаклоприда (12,0 ± 0,2) мин. Линейный диапазон детектирования 0,1—2,0 мкг/$см^3$.

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Содержание имидаклоприда X (мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{S_x \cdot K \cdot V \cdot 100}{P \cdot f}, \text{ где}$$

S_x – площадь пика имидаклоприда на хроматограмме испытуемого образца, (AU · с);

K – градуировочный коэффициент, найденный на стадии построения соответствующей градуировочной зависимости;

V – объём пробы, подготовленной для хроматографического анализа, $см^3$;

P – навеска анализируемого образца, г;

f – полнота извлечения имидаклоприда, приведенная в табл. 2, (%).

Содержание остаточных количеств имидаклоприда в образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор имидаклоприда с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

X_1 и X_2 – результаты параллельных определений, мг/кг (мг/$дм^3$);

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:

$(X \pm \Delta)$ при вероятности $P = 0,95$, где

X – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг (мг/дм^3);

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг (мг/дм^3).

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

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, для зерна риса, сои, гороха, корнеплодов моркови, лука, ягод и сока винограда менее 0,01 мг/кг, где * – 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 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:

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

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 ($K_к$) с нормативом контроля (K).

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 (мг/дм^3);

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

14. Разработчики

Долженко В. И., Цибульская И. А., Черменская Т. Д., Ковров Н. Г. (ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений, Санкт-Петербург).

Методика прошла метрологическую экспертизу (Свидетельство об аттестации № 01.5.04.678) и внесена в Федеральный реестр (ФР.1.31.2011.10035).

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