Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Сборник
МУК 4.1.2859—4.1.2866—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 пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник
МУК 4.1.2859—4.1.2866—11

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.—115 с.

ISBN 978—5—7508—1012—3

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России (В. А. Калинин, профессор, канд. с-х. наук., Е. В. Довгилевич, ст. н. сотр., канд. биол. наук, А. В. Довгилевич, ст. н. сотр., канд. хим. наук, Н. В. Устименко, ст. н. сотр., канд. биол. наук, Е. Н. Щербинкина, инженер).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 28 12.2010 № 3).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 31 марта 2011 г.

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 978—5—7508—1012—3

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

Содержание

Определение остаточных количеств Фенпироксимата в яблочном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2859—11 4

Определение остаточных количеств Хлорантранилипрола в плодах томата, томатном соке, ягодах винограда и виноградном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2860—11 19

Определение остаточных количеств Цимоксанила в томатном соке методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2861—11 35

Методика измерений остаточных количеств гимексазола в семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2862—11 51

Определение остаточных количеств Пропизахлора в воде, почве, зеленой массе, зерне кукурузы, семенах подсолнечника, рапса и растительном масле методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2863—11 64

Методика измерений остаточных количеств Тиабендазола в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2864—11 77

Определение остаточных количеств Фенпропидина в зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2865—11 89

Определение остаточных количеств Хлорантранилипрола в плодовых (косточковых) культурах, перце, огурцах, томатах, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2866—11 100

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств Цимоксанила в томатном соке методом газожидкостной хроматографии

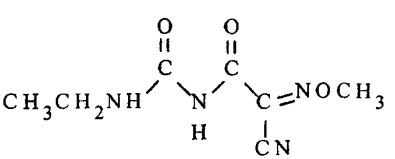
Методические указания
МУК 4.1.2861—11

Общие положения и область применения

Свидетельство об аттестации методики от 01.12.2010 № 0064.30.11.10.

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств Цимоксанила в томатном соке в диапазоне 0,05—0,5 мг/кг.

Структурная формула:



Название по ИЮПАК: 1-(2-циано-2-метоксииминоацетил)-3-этилмочевина.

Эмпирическая формула: $C_7H_{10}N_4O_3$.

Молекулярная масса: 198,2.

Агрегатное состояние: кристаллическое вещество.

Цвет, запах: бесцветное вещество, без запаха.

Температура плавления: 160—161 °С.

Давление паров: 0,15 мПа (при 20 °С).

Растворимость в воде мг/дм^3 (при 20°С и pH 5): 890.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 20 °С): в гексане – 0,037; в толуоле – 5,29; в ацетонитриле – 57; в этилацетате – 28; в н-октаноле – 1,43; в метаноле – 22,9; в ацетоне – 62,4; в хлороформе – 103; в дихлорметане – 133,0.

Коэффициент распределения октанол-вода при 25 °С: K_{ow} logP= 0,59 (pH 5) и 0,67 (pH 7).

Цимоксанил стабилен к гидролизу в интервале pH от 2 до 5; в щелочной среде быстро гидролизуется ($ДТ_{50}$ – 148 дней при pH 5, 34 ч при pH 7 и 31 мин при pH 9). В воде водоемов период полураспада составляет 1,8 дней.

В почве Цимоксанил быстро разрушается под действием микроорганизмов. В тепличных условиях период полураспада составляет около трех дней, в полевых условиях от 7 до 14 дней. Миграция по почвенному профилю слабая.

В растениях соединение быстро разрушается до нетоксичных метаболитов. Остатки Цимоксанила в клубнях картофеля не обнаруживаются. В ягодах винограда, по данным фирмы «Дюпон», остатки составляли ниже 0,2 мг/кг при обработке за несколько дней до уборки.

Краткая токсикологическая характеристика: Цимоксанил относится к веществам умеренно опасным по острой оральной ($ЛД_{50}$ для крыс – 960 мг/кг), малоопасным по дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг) и умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ (4 ч) для крыс 5 060 мг/м^3 воздуха). Не вызывает раздражения глаз и слабо раздражает кожу.

Область применения: Цимоксанил – контактный фунгицид с местным системным эффектом, обладающий защитным и лечащим действием. Высокоактивен против грибов, вызывающих фитофтороз и пероноспороз, не действует на возбудителей настоящей мучнистой росы. Длительность защитного действия составляет 4—6 дней, поэтому рекомендуется его использование в смеси с другими фунгицидами системного и защитного контактного действия.

Применяется в России в качестве фунгицида в составе смесевых препаратов на картофеле, томатах, виноградниках и подсолнечнике с нормой расхода 0,15 кг д.в./га, трехкратная обработка за сезон.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

• ДСД – 0,02 мг/кг массы человека;

• МДУ в продукции: картофель – 0,05 мг/кг, томаты и виноград – 0,1 мг/кг, подсолнечник (семена и масло) – 0,2 мг/кг, лук-репка – 0,5 мг/кг.

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 Цимоксанила

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, %
Томатный сок	0,10—0,50 вкл	25	4,84	13,45	16,02
	0,05—0,10 вкл	50	3,27	9,09	10,82

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Полнота извлечения вещества, %	Стандартное отклонение S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Томатный сок	0,05	0,05—0,50	85,81	3,46	1,39

2. Метод измерений

Метод основан на определении Цимоксанила методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием капиллярной колонки и термоионного детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистке перераспределением между двумя несмешивающимися фазами, очистке полученного экстракта от мешающих

анализу веществ на колонке с Флоризилом и концентрирующих патронах Диапак С16.

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

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен и может применяться для определения остатков Цимоксанила в присутствии Фамоксадона. 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 – специальный (I)	ГОСТ 24104—1
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г «ACCULAB» V600, соответствуют классу точности – средний (III)	ГОСТ 24104—1
Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микрошприц «Hamilton» многократного применения объем 10 $мм^3$	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Хроматограф газовый «Кристалл 5000.1» с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в Паратион-метиле 3×10^{-14} г/$см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки	Номер в государственном реестре средств измерений 14516—95
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Цимоксанил, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,7 %, чист. ГСО 7734	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74

Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода бидистиллированная (бидистиллят), деионизированная или перегнанная над KMnO4	ГОСТ 6709—72
Гелий, очищенный марки «А»	ТУ 51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцовокислый, хч	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Кислота соляная, хч	ГОСТ 857—95
Концентрирующие патроны Диапак С и Диапак С16 (0,6 г), фирма «БиоХимМак СТ»	ТУ 4215-002-05451931-94
Метилен хлористый, хч	ТУ 6-09-2662—77
Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый, кислый, хч	ГОСТ 4201—79
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Этилацетат, чда	ГОСТ 22300—76

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и 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 HP-5 длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма «J&W Scientific»	
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
Шприц инъекционный однократного применения объемом 10 см^3 (ИСО 7886—84) ГОСТ 24861—91

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 выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка концентрирующих патронов Диапак С и Диапак С16 для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на концентрирующих патронах Диапак С и Диапак С16, 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.

7.1.3. Приготовление бидистиллированной воды

Дистиллят 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 и кипятят в течение 6 ч.

Собирают фракции, отогнанные при температуре 100,0 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 100,0 °С, отбрасывают.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление рабочих растворов

7.2.1.1. *Приготовление подкисленного ацетонитрила.*

К ацетонитрилу пипеткой добавляют концентрированную соляную кислоту до pH ≈ 1. При приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой.

7.2.1.2. *Приготовление 2 %-го раствора сульфата натрия.*

В мерную колбу на 1 000 см^3 переносят 20 г гидрокарбоната натрия, добавляют 200—300 см^3 дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения и доводят водой объем в колбе до метки.

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.2.1. *Стандартный раствор № 1 с концентрацией Цимоксанила 1,0 мг/см^3.*

Взвешивают 50 мг Цимоксанила в мерной колбе объемом 50 см^3. Навеску растворяют в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и построения калибровочной кривой. Раствор хранится в холодильнике около 120 суток.

7.2.2.2. *Стандартный раствор № 2 с концентрацией Цимоксанила 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 ацетоном. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов для построения калибровочной кривой и для внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.3. *Стандартный раствор № 3 с концентрацией Цимоксанила 5,0 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления стандартных растворов для построения калибровочной кривой и для внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.4. *Стандартный раствор № 4 с концентрацией Цимоксанила 2,5 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 4 используется для построения калибровочной кривой и для внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.5. *Стандартный раствор № 5 с концентрацией Цимоксанила 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 ацетоном.

Стандартный раствор № 5 используется для построения калибровочной кривой и для внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Цимоксанила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 10,0; 5,0; 2,5 и 1,0 мкг/см^3.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

По полученным данным строят градуировочный график зависимости площади хроматографического пика (мВ) от концентрации Цимоксанила в растворе (мкг/см^3).

7.4. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Цимоксанила на них

7.4.1. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 см^3/мин.

Патрон Диапак С устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 см^3 (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 10 см^3 ацетона, затем 10 см^3 гексана. Элюаты отбрасывают.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения Цимоксанила на концентрирующих патронах Диапак С

Из стандартного раствора Цимоксанила в ацетоне, содержащего 10,0 мкг/см^3, отбирают 1 см^3, помещают в концентратор объемом 100 см^3 и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 см^3 гексана, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор объемом по 100 см^3, выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

Исходный концентратор обмывают последовательно 5 $см^3$ смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 4, затем четырьмя порциями смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 1 объемом 5 $см^3$ каждая, полученные растворы последовательно вносят на патрон. Элюаты после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 $см^3$, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетона и хроматографируют.

Определяют фракции, содержащие Цимоксанил, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюента.

Изучение поведения Цимоксанила на концентрирующих патронах Диапак С проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии концентрирующих патронов.

7.5. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С16 для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Цимоксанила на них

7.5.1. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С16 для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 $см^3$/мин.

Патрон Диапак С16 устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 $см^3$ (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 10 $см^3$ ацетонитрила, затем 10 $см^3$ воды. Элюаты отбрасывают.

7.5.2. Проверка хроматографического поведения Цимоксанила на концентрирующих патронах Диапак С16

Из стандартного раствора Цимоксанила в ацетоне, содержащего 10,0 мкг/$см^3$, отбирают 1 $см^3$, помещают в концентратор объемом 100 $см^3$ и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 10 $см^3$ воды, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор объемом по 100 $см^3$, выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетона и 1 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

Исходный концентратор обмывают последовательно четырьмя порциями смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 4 объемом 5 $см^3$ каждая, полученные растворы последовательно вносят на патрон. Элюаты после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 $см^3$, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетона и хроматографируют.

Определяют фракции, содержащие Цимоксанил, полноту смывания с патрона и необходимый объём элюента.

Изучение поведения Цимоксанила на концентрирующих патронах Диапак С16 проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии концентрирующих патронов.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» от 21.08.1979 № 2051—79, а также в соответствии с ГОСТ Р 52183—2003 «Консервы. Соки овощные. Сок томатный. ТУ».

9. Подготовка проб и выполнение измерений

9.1. Томатный сок

9.1.1. Экстракция

Навеску томатного сока массой 10 г помещают в делительную воронку объемом 250 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ насыщенного раствора хлорида натрия, перемешивают содержимое воронки, приливают 50 $см^3$ подкисленного ацетонитрила и встряхивают содержимое воронки в течение двух минут. После разделения фаз нижний слой сливают в стакан объемом 100 $см^3$, а ацетонитрил пропускают через безводный сульфат натрия и собирают в концентратор объемом 250 $см^3$. Водно-солевую фазу из стакана возвращают в делительную воронку и повторяют экстракцию Цимоксанила в подкисленный ацетонитрил еще 2 раза, используя каждый раз по 30 $см^3$ ацетонитрила и встряхивая смесь в течение двух минут. К объединенному ацетонитрильному экстракту приливают 20 $см^3$ дистиллированной воды и выпаривают до водного остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К водному остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1, прибавляют 50 см^3 2 %-го раствора сульфата натрия, тщательно обмывая стенки концентратора, и переносят смыв в делительную воронку объемом 250 см^3. Затем концентратор обмывают еще 50 см^3 2 %-го раствора сульфата натрия и все смывы объединяют в делительной воронке.

Цимоксанил экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 40, 30 и 30 см^3, каждый раз встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлористый метилен) собирают в концентратор объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия. Осушитель обмывают 10 см^3 хлористого метилена, объединяют смыв с основным экстрактом и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку пробы на концентрирующих патронах Диапак С и Диапак С16.

9.1.3. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С

Сухой остаток, полученный в п. 9.1.2, растворяют в 1 см^3 ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 см^3 гексана, перемешивают и вносят на заранее подготовленный концентрирующий патрон Диапак С, элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают 5 см^3 смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 4, элюат отбрасывают. Цимоксанил элюируют 15 см^3 смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 1, элюат собирают в концентратор объемом 100 см^3 и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.4. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С16

Сухой остаток, полученный в п. 9.1.3, растворяют в 1 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 10 см^3 воды, перемешивают и вносят на заранее подготовленный концентрирующий патрон Диапак С16, элюат отбрасывают. Исходную колбу обмывают 15 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 4 и вносят на патрон. 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 1 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.2. Условия хроматографирования

Хроматограф «Кристалл 5000.1» с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в Паратион-метиле 3×10^{-14} г/см^3 и приспособлениями для капиллярной колонки. Номер в государственном реестре средств измерений 14516—95.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая НР-5 (5 % дифенил и 95 % диметилполисилоксан), длина 10 м, внутренний диаметр 0,53 мм, толщина пленки 2,7 мкм, фирма «HP».

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 100 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки по 20 градусов в минуту до температуры 170 °С, а затем по 25 градусов в минуту до 200 °С.

Температура испарителя – 200 °С, температура детектора – 300 °С.

Газ 1 – гелий (газ-носитель), давление на входе – 6 кПа, линейная скорость – 22,984 см/с, давление на выходе – 101,3 кПа; поток через колонку – 2,504 см^3/мин; мертвое время – 0,73 мин.

Газ 2 – гелий, режим – Split less, деление потока – 1 : 30 (сброс пробы), начало сброса – 30 с, длительность сброса – 2 мин, расход во время анализа – 10 см^3/мин.

Регулятор давления гелия – РРГ-10; регулятор расхода гелия – РРГ-11.

Газ 4 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 30 см^3/мин.

Газ 5 – водород, расход во время анализа – 12 см^3/мин.

Газ 6 – воздух, расход – 200 см^3/мин.

Продувка детектора и испарителя азотом после анализа – по 50 см^3/мин в течение 3 мин при температуре колонки 250 °С. Расход газов: Г1 – 50; Г2 – 40; Г4 – 40 см^3/мин.

Абсолютное время удерживания Цимоксанила: 6,01 ± 2 % мин.

Объем вводимой пробы: 1 мм^3.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 1,0—10,0 нг.

10. Обработка результатов

Содержание Цимоксанила в пробах пера и репки лука рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

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

X – содержание Цимоксанила в пробе, мг/кг;

$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мВ;
$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мВ;
A – концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;
V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;
m – масса анализируемого образца, г (см^3);
P – содержание Цимоксанила 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):

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

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:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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 осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 «Точ-

ность (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:

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

$\pm \Delta_{л,\bar{x}}$ ($\pm \Delta_{л,\overline{X'}}$) – 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;

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

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

Результат контроля процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = \overline{X'} - \overline{X} - С_д, \text{ где}$$

$\overline{X'}$, $\overline{X}$, $C_д$ – 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 К рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$| К_к | \le К, \qquad (2)$$

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):

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

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, Калинин А. В., мл. н. сотр.

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

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (495) 976-37-68, факс: (495) 976- 43-26.

Приложение 1

Полнота извлечения Цимоксанила из томатного сока (5 повторностей для каждой концентрации, P = 0,95)

Среда	Внесено, мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Полнота определения, %
Томатный сок	0,5	0,4349 ± 0,012	87,0
	0,25	0,2082 ± 0,013	83,3
	0,125	0,1084 ± 0,002	86,8
	0,05	0,0431 ± 0,002	86,3

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

Сборник
МУК 4.1.2859—4.1.2866—11

Редактор Е. В. Николаева
Технический редактор Г. И. Климова

Подписано в печать 15.07 11

Формат 60x88/16 Печ. л. 7,25
Тираж 200 экз. Заказ 93

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