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 Хлорантранилипрола в плодах томата, томатном соке, ягодах винограда и виноградном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2860—11

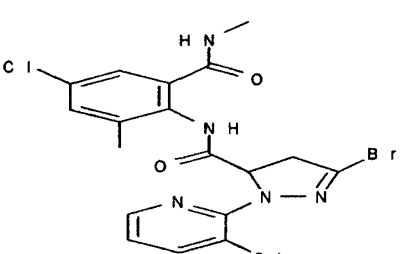
Общие положения и область применения

Свидетельство об аттестации методики от 01.12.2010 № 0061.30.11.10.

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств Хлорантранилипрола в плодах томата, ягодах винограда, а также в томатном и виноградном соке в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг.

Структурная формула:

Название по ИЮПАК: 3-бром-4'-хлор-1-(3-хлор-2-пиридил)-2'-



метил-6' (метилкарбамоил)пиразол-5-карбоксанилид.

Эмпирическая формула: $C_{18}H_{14}BrC_2N_5O_2$.

Молекулярная масса: 483,15.

Агрегатное состояние: мелкий порошок.

Цвет, запах: белого цвета без запаха.

Давление насыщенного пара: $6,3 \times 10^{-9}$ мПа при 25 °С.

Коэффициент распределения в системе октанол-вода (при 20 °С и pH 7): $K_{ow}logP = 2,76$.

Растворимость в воде (мг/дм^3): при pH 4 – 0,972; при pH 7 – 0,88; при pH 9 – 0,971.

Растворимость в органических растворителях (мг/дм^3): в ацетоне – 3 446, в метаноле – 1 714, в этилацетате – 1 144, в ацетонитриле – 710.

Хлорантранилипрол быстро разлагается на свету. Полураспад при фотолизе в стерильном буфере pH 7 0,37 дней при постоянном освещении. При естественном освещении фотолиз Хлорантранилипрола медленнее, с $ДТ_{50}$ – 33 дня.

Вещество долго сохраняется в почве с $ДТ_{50}$; в лаборатории 200 дней, в полевых условиях от 3 до 12 месяцев. Под покровом культур разрушается быстрее.

Краткая токсикологическая характеристика: Хлорантранилипрол относится к веществам малоопасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс > 5 000 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс > 5 000 мг/кг), но к умеренно опасным по ингаляционной ($ЛК_{50}$ (4 ч) для крыс > 5 100 мг/дм^3 воздуха). Хлорантранилипрол не обладает генотоксичностью и онкогенными свойствами, не оказывает влияния на репродуктивную функцию.

Область применения: Хлорантранилипрол – инсектицид кишечного действия, нарушающий баланс кальция в миофибриллах мускулов насекомых. Он эффективно подавляет развитие вредителей из отрядов чешуекрылых, жесткокрылых (колорадский жук), двукрылых (минёры).

Применяется для борьбы с грызущими насекомыми с нормой расхода 0,01—0,06 кг д.в./га в зависимости от культуры в посадках картофеля, винограда, яблоневых садах.

В России установлены следующие гигиенические нормативы: ПДК в воде – 0,2 мг/дм^3; ОДК в почве – 0,5 мг/кг; МДУ (мг/кг): в яблоках – 0,5, клубнях картофеля – 0,1, в плодах томата – 0,6, в ягодах винограда – 1,0.

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 Хлорантранилипрола

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, %
Томаты	0,02—0,1 вкл	50	2,60	7,23	8,60
	0,1—0,2 вкл	25	2,85	7,93	9,44
Томатный сок	0,02—0,1 вкл	50	1,27	3,53	4,20
	0,1—0,2 вкл	25	0,45	1,25	1,49
Ягоды винограда	0,02—0,1 вкл	50	2,47	6,87	8,17
	0,1—0,2 вкл	25	2,51	6,99	8,32
Виноградный сок	0,02—0,1 вкл	50	1,26	3,50	4,16
	0,1—0,2 вкл	25	1,01	2,81	3,34

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для Хлорантранилипрола

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, ±, %
Томаты	0,02	0,02—0,2	90,99	2,16	0,92
Томатный сок	0,02	0,02—0,2	84,06	4,15	1,63
Ягоды винограда	0,02	0,02—0,2	91,41	2,16	0,92
Виноградный сок	0,02	0,02—0,2	80,73	6,19	2,34

2. Метод измерения

Метод основан на определении Хлорантранилипрола методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов после экстракции его из плодов томата и ягод винограда этилацетатом, очистки экстракта путем перераспределения между двумя несмешивающимися фазами и дальнейшей дериватизации Хлорантранилипрола в его основной метаболит IN-EQW78.

Идентификация проводится по времени удерживания IN-EQW78, а количественное определение – методом абсолютной калибровки, в пересчете на Хлорантранилипрол.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность обеспечивается путем подбора капиллярной колонки и условий программирования температуры.

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 для газовой хроматографии «Hamilton 1700», объем 10 $мм^3$, фирма «SUPELCO», кат. № 20 972.	
Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$,	ГОСТ 29227—91
pH-метр/милливольтметр pH-150 0...14 pH; ± 1 999 мВ, номер госрегистрации № 10663	
Хроматограф газовый HP6890 Series GC System с детектором по захвату электронов (ЭЗД), регистрационный номер в государственном реестре средств измерения № 201/978	
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Аммиак водный 25 %, чда	ГОСТ 3760—79
Хлорантранилипрол, CAS 500008-45-7, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 98,0 %, фирма «Dr. Ehreustorfer GmbH», аккредитованная по ИСО 9001-2000	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости)	ГОСТ 6709—72
Гелий, очищенный марки «А»	ТУ 51-940—80
Калий марганцовокислый, чда	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Кислота серная, хч	ГОСТ 4204—77
Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Этилацетат, чда	ГОСТ 22300—76
Эфир диэтиловый, ФС 42-3643-98	

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1»	
Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат. № 3120-0250, фирма «NALGENE»	
Блок нагревательный для виал, Dri-Block DB-3, фирмы «Tecam», или песчаная баня	
Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OLSZTYN UM-4	
Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная	ГОСТ 5556—81

Виалы (пузырьки) с тефлоновыми прокладками емкостью 40 $см^3$, кат. № Z 27,702-9, фирма «Aldrich»	
Воронки делительные на 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi с водяной баней B-480, фирма «Buchi»	
Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 $см^3$ и 4 000 $см^3$ ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая Rtx®-1 (100 % диметилполисилоксана), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма «Restek»	
Насос диафрагменный FT.19, фирма «KNF Neu Laboport»	
Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—2 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4 000 $см^3$ и приемной конической колбой объемом 1 000 $см^3$	
Фильтры бумажные, «красная лента»	ТУ 6-09-1678—86

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

4. Требования безопасности

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

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

5. Требования к квалификации операторов

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

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С, относительной влажности не более 80 % и нормальном атмосферном давлении;

• выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к определению

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики.

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 1,0 %-го водного раствора аммиака для дериватизации.*

Мерной пипеткой отбирают 1 $см^3$ 25 %-го раствора аммиака и переносят в мерную колбу на 25 $см^3$, куда предварительно наливают около 10 $см^3$ очищенной воды. Затем раствор перемешивают и доводят объем в колбе до метки очищенной водой (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой). Полученный раствор хранят под тягой в течение одного месяца.

7.2.1.5. *Приготовление 4 н раствора серной кислоты.*

Мерным цилиндром отбирают 112 $см^3$ концентрированной серной кислоты и осторожно переносят в мерную колбу на 1 000 $см^3$, куда предварительно наливают около 300 $см^3$ дистиллированной воды. Затем раствор перемешивают и после охлаждения доводят водой объем в колбе до метки (при приготовлении раствора соблюдать осторожность и работать под тягой).

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

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

Взвешивают 50 мг Хлорантранилипрола в мерной колбе объемом 50 $см^3$. Навеску растворяют в ацетоне, помещая колбу в ультразвуковую ванну, и доводят объем до метки ацетоном. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике не более 5 месяцев.

7.2.2.2. *Стандартный раствор № 2 с концентрацией Хлорантранилипрола 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 установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике не более 3 месяцев.

7.2.2.3. *Стандартный раствор № 3 с концентрацией Хлорантранилипрола 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 № 3 используется для внесения в контрольные образцы и для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики после его дериватизации. Стандартный раствор № 4 хранится в холодильнике не более 3 месяцев.

7.2.2.4. *Стандартный раствор № 4 с концентрацией Хлорантранилипрола 0,2 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 2 см^3, помещают в мерную колбу объемом 10 см^3 и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 4 используется для внесения в контрольные образцы и для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики после его дериватизации. Стандартный раствор № 4 хранится в холодильнике не более 3 месяцев.

7.3. Дериватизация (превращение Хлорантранилипрола в метаболит IN-EQW78)

К сухому остатку в виале добавляют 0,4 см^3 ацетонитрила и растворяют, помещая виалу в ультразвуковую ванну на 2 мин. В виалу добавляют 1 см^3 1,0 %-го водного раствора аммиака и помещают виалу в ультразвуковую ванну еще на 2 мин. Плотно (!) закрывают виалу крышкой и помещают в нагревательный блок для виал на 2 ч при 75 °С. Далее виалу охлаждают до комнатной температуры, добавляют в нее 10 см^3 этилацетата и интенсивно встряхивают смесь. После полного разделения фаз из верхнего этилацетатного слоя аликвоту 5 см^3 переносят в концентратор и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С.

Сухой остаток растворяют в 10 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

7.3.1. Дериватизация стандартных растворов

В четыре виалы объемом 40 см^3 помещают по 1 см^3 и 2 см^3 каждого стандартного раствора Хлорантранилипрола в ацетоне (№ 3 и № 4 соответственно), удаляют растворитель током теплого воздуха и проводят

превращение Хлорантранилипрола в IN-EQW78, как указано в разделе 7.3.

Получают 4 раствора для градуировки с концентрациями: 0,1; 0,05; 0,02; 0,01 мкг/см^3, в пересчете на Хлорантранилипрол.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Хлорантранилипрола в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 0,01; 0,02; 0,05 и 0,10 мкг/см^3.

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

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» от 21.08.1979 № 2051-79, а также в соответствии с ГОСТ Р 51810—2001 «Томаты свежие, реализуемые в розничной торговой сети» и ГОСТ Р 52183—2003 «Консервы. Соки овощные. Сок томатный. ТУ», ГОСТ 25896—83 «Виноград свежий столовый. ТУ», ГОСТ 25892—83Е «Сок виноградный натуральный. ТУ».

Пробы плодов томата и ягод винограда хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0—4 °С не более суток.

Для длительного хранения пробы плодов томата и ягод винограда замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильной камере при температуре –18 °С до 2 лет.

Пробы соков хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более 10 суток.

9. Подготовка проб и выполнение измерений

9.1. Плоды томата и ягоды винограда

9.1.1. Экстракция

Образец измельченных томатов или ягод винограда массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, добавляют 50 см^3 этилацетата и помещают на 45 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракт фильтруют в концентратор объемом 250 см^3 через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два

раза, используя каждый раз по 30 см^3 этилацетата и помещая каждый раз на 30 мин на аппарат для встряхивания проб. Экстракты объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному в п. 9.1.1, двумя порциями добавляют 100 см^3 воды, тщательно ополаскивают стенки концентратора и переносят водную фазу в делительную воронку объемом 250 см^3. Подкисляют до pH 2 с помощью 4 н серной кислоты (около 2 см^3), добавляют 50 см^3 диэтилового эфира, перемешивают, дегазируют и интенсивно встряхивают в течение 2 мин. После полного разделения фаз нижний водный слой собирают в плоскодонную колбу объемом 250 см^3, а верхний эфирный собирают в концентратор объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия. Водную фракцию возвращают в делительную воронку и повторяют экстракцию еще два раза, используя каждый раз по 30 см^3 диэтилового эфира и встряхивая воронку в течение 2 мин. Экстракты эфира объединяют в концентраторе объемом 250 см^3 и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С.

9.1.3. Дериватизация

Сухой остаток, полученный в п. 9.1.2, растворяют в 2 см^3 ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, переносят в виалу. Процедуру повторят еще два раза, используя по 2 см^3 ацетона, удаляют растворитель током теплого воздуха и проводят дериватизацию, как указано в п. 7.3.

После дериватизации из верхнего слоя (этилацетата) отбирают аликвоту 5 см^3, переносят в концентратор объемом 100 см^3 и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 10 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.2. Томатный и виноградный сок

9.2.1. Экстракция

Навеску томатного или виноградного сока массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см^3, добавляют

20 см^3 насыщенного раствора хлористого натрия и 40 см^3 ацетонитрила и помещают на 20 мин на аппарат для встряхивания проб. Затем смесь переносят в делительную воронку и после полного разделения слоев нижний водный слой возвращают в банку, а верхний ацетонитрильный собирают в концентратор объемом 250 см^3 через слой безводного сульфата натрия. Повторяют экстракцию еще два раза, используя по 40 см^3 ацетонитрила и помещая каждый раз на 20 мин на аппарат для встряхивания проб. Объединенный ацетонитрильный экстракт выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С.

Далее проводят очистку экстракта по п. 9.1.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей», а затем проводят дериватизацию, как указано в п. 9.1.3.

После дериватизации из верхнего слоя (этилацетата) отбирают аликвоту 5 см^3, переносят в концентратор объемом 100 см^3 и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 10 см^3 ацетона и 1 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.3. Условия хроматографирования

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

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

Температура детектора – 320 °С, поток обдува анода (азот) – 6,0 см^3/мин, поток поддува – 58,5 см^3/мин.

Температура испарителя – 300 °С, тип газа гелий, режим Split, давление 24,5 psi, деление потока 20 : 1, split поток 30,0 см^3/мин.

Программированный нагрев колонки с 180 °С (выдержка 1 мин) по 25 град./мин до 270 °С, с 270 °С по 5 град./мин до 300 °С (выдержка 10 мин), режим постоянный поток, поток колонки 1,5 см^3/мин, средняя скорость 40 см/с.

Абсолютное время удерживания IN-EQW78: 11,451 мин ± 3 %.

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,01—0,1 нг.

10. Обработка результатов анализа

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

Альтернативная обработка результатов.

Содержание Хлорантранилипрола рассчитывают по формуле:

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

X – содержание Хлорантранилипрола 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;

P – содержание Хлорантранилипрола 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»**,

* – 0,02 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:

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

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

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$| К_к | \leq К, \qquad (2)$$

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):

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

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

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

14. Разработчики

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

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 Хлорантранилипрола из томатов и ягод винограда (5 повторностей для каждой концентрации, P = 0,95)

Среда	Внесено мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Полнота определения, %
Томаты	0,2	0,1814 ± 0,0064	90,7
	0,1	0,0905 ± 0,0023	90,5
	0,04	0,0363 ± 0,0012	90,7
	0,02	0,0184 ± 0,0002	92,0
Томатный сок	0,2	0,1631 ± 0,0009	81,6
	0,1	0,0838 ± 0,0003	83,8
	0,04	0,0325 ± 0,0005	81,3
	0,02	0,01792 ± 0,0002	89,6
Ягоды винограда	0,2	0,1820 ± 0,0045	91,0
	0,1	0,0904 ± 0,0028	90,4
	0,04	0,0366 ± 0,0011	91,6
	0,02	0,0185 ± 0,0003	92,6
Виноградный сок	0,2	0,1483 ± 0,0019	74,1
	0,1	0,0789 ± 0,0010	78,9
	0,04	0,0331 ± 0,0005	82,7
	0,02	0,0175 ± 0,0002	87,2

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