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 Фенпироксимата в яблочном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

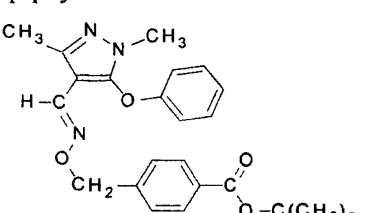
Методические указания МУК 4.1.2859—11

Общие положения и область применения

Свидетельство об аттестации методики от 01.12.2010 № 0062.30.11.10.

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств Фенпироксимата в яблочном соке в диапазоне 0,1—1,0 мг/кг.

Структурная формула:



Название действующего вещества по ИЮПАК:

Трет-бутил- (*E*)- а-(1,3-диметил-5-феноксипиразол1-4-илметиленамино-окси)-*p*-толуат.

Эмпирическая формула: $C_{24}H_{27}N_3O_4$.

Молекулярная масса: 421,5.

Агрегатное состояние: порошок.

Цвет, запах: белый, без запаха.

Давление паров: 0,0075 мПа (при 25 °С).

Коэффициент распределения октанол-вода: K_{ow} logP = 5,01 (при 20 °С).

Температура плавления: 101,1—102,4 °С.

Растворимость в воде мг/дм^3 (20 °С): $1,46 \times 10^{-2}$.

Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 25 °С): ацетон – 150; дихлорметан – 1 307; метанол – 15; хлороформ – 1 197; тетрагидрофуран – 737.

Стабилен в кислой и щелочной средах.

DT_{50} в почве составляет 26,3—49,7 дней.

Краткая токсикологическая характеристика: Фенпироксимат относится к веществам умеренно опасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс от 245 до 480 мг/кг), малоопасным по дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ для крыс более 2 000 мг/кг), но чрезвычайно опасным веществам по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ для крыс (4 ч) от 330 до 360 мг/м^3). Слегка раздражает глаза кроликов, но не вызывает раздражения кожных покровов. В длительном опыте не выявлен канцерогенный, тератогенный и мутагенный эффект.

Область применения: Фенпироксимат – акарицид, который ингибирует митохондриальный транспорт электронов. Действует на стадиях личинок, нимф и взрослых особей. Применяется на посадках цитрусовых, яблок, персиков, груш, винограда в концентрации 25—75 г/га.

Проходит регистрационные испытания на яблонях с нормой расхода 0,75 дм^3/га.

В России для Фенпироксимата установлены следующие гигиенические нормативы: МДУ в яблочном соке – 0,2 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 Фенпироксимата

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, %
Яблочный сок	0,1—1,0 вкл.	25	2,24	6,22	7,40

Таблица 2

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

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, ±, %
Яблочный сок	0,1	0,1—1,0	90,17	1,71	0,72

2. Метод измерений

Метод основан на определении Фенпироксимата с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки перераспределением между двумя несмешивающимися фазами и очистки экстракта на концентрирующих патронах Диапак С и Диапак Амин.

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

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность обеспечивается подбором состава подвижной фазы и выбором колонок различной полярности.

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—2001
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—2001
Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микрошприц для жидкостной хроматографии «Hamilton 1700», объем 100 $мм^3$, фирма «SUPELCO», кат. № 26281	
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 жидкостной Waters 515 с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,005 единиц адсорбции на шкалу, номер госрегистрации 15311-02	
Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Фенпироксимат, CAS 134098-61-6, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,6 % фирма «Dr. Ehreustorfer GmbH», аккредитованный	ИСО 9001—2000
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

n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцовокислый, чда	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Концентрирующие патроны Диапак Амин и Диапак С (0,6 г), фирма «БиоХимМак СТ»	ТУ 4215-002-05451931—94
Натрий сернокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Алонж прямой с отводом для вакуума (АО-14/23) для работы с концентрирующими патронами Диапак Амин и Диапак С16	ГОСТ 25336—82
Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1»	
Банки с крышками для экстракции на 250 $см^3$, полипропилен, кат. № 3120-0250, фирма «NALGENE».	
Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OLSZTYN UM-4	
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 стальная, длиной 250 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, Symmetry Shield RP18, зернение 5 мкм, фирма «Waters»	
Насос диафрагменный FT.19, фирма «KNF Neu Laboport»	
Предколонка хроматографическая стальная Simmetry C8, 20 мм × 3,9 мм, зернение 5 мкм, фирма «Waters»	

Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 50—500 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
Фильтры для очистки растворителей, диаметром 20 мм, с отверстиями пор 20 мкм, фирма «Waters»	
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 жидкостный 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 определений

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

Дистиллированную воду помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см^3 от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к ней марганцово-кислый 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 подвижной фазы для ВЭЖХ

Для приготовления подвижной фазы используют свежеперегнанные ацетонитрил и очищенную воду.

В плоскодонную колбу объемом 1 дм^3 помещают 800 см^3 ацетонитрила и 200 см^3 очищенной воды. Смесь тщательно перемешивают, пропускают через нее газообразный гелий со скоростью 20 см^3/мин в течение 5 мин, после чего помещают в ультразвуковую ванну для удаления растворенных газов на 1 мин.

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

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

Взвешивают 50 мг Фенпироксимата в мерной колбе объемом 50 см^3. Навеску растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике в течение 6 месяцев.

7.2.2.2. *Стандартный раствор № 2 с концентрацией Фенпироксимата 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 ацетонитрилом. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.3. *Стандартный раствор № 3 с концентрацией Фенпироксимата 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 ацетонитрилом. Стандартный раствор № 3 используется для хроматографического исследования и приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 3 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.4. *Стандартный раствор № 4 с концентрацией Фенпироксимата 0,5 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 ацетонитрилом. Стандартный раствор № 4 используется для хроматографического исследования и приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 4 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.5. *Стандартный раствор № 5 с концентрацией Фенпироксимата 0,2 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 50 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 5 используется для хроматографического исследования и приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 5 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.6. *Стандартный раствор № 6 с концентрацией Фенпироксимата 0,1 мкг/см^3.*

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см^3, помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 6 используется для хроматографического исследования и приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 6 хранится в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.7. *Стандартные растворы Фенпироксимата с концентрацией 10,0; 5,0; 2,0 и 1,0 мкг/см^3 для внесения в контрольные образцы.*

Методом последовательног разведения ацетонитрилом готовят растворы, содержащие по 10,0; 5,0; 2,0 и 1,0 мкг/см^3 и используют эти растворы для внесения в контротлные образцы.

7.3. Установление градуировочной характеристики

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

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

7.4. Подготовка последовательно соединенных концентрирующих патронов Диапак С (внизу) и Диапак Амин (вверху) для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Фенпироксимата на них

7.4.1. *Подготовка последовательно соединенных концентрирующих патронов Диапак С (внизу) и Диапак Амин (вверху) для очистки экстракта.*

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 см^3/мин (1—2 кап./с).

Патрон Диапак Амин 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 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 1 : 1 и 10 $см^3$ смеси гексана. Элюаты отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.4.2. *Проверка хроматографического поведения Фенпироксимата на последовательно соединенных концентрирующих патронах Диапак С (внизу) и Диапак Амин (вверху).*

Из стандартного раствора Фенпироксимата в ацетонитриле, содержащего 1 мкг/$см^3$, отбирают 1 $см^3$, помещают в концентратор объемом 100 $см^3$ и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе 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 подготовленные патроны. Элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила и хроматографируют.

Исходный концентратор обмывают двумя порциями по 10 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 9 : 1 и последовательно вносят на патроны. Элюат после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом по 100 $см^3$, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетонитрила и хроматографируют.

Определяют фракции, содержащие Фенпироксимат, полноту смывания с патронов и необходимый объём элюента.

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

7.5. Подготовка и кондиционирование колонки для жидкостной хроматографии

Хроматографическую колонку Symmetry Shield RP18 с предколонкой Symmetry C8 устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют при температуре 30 °С и скорости потока подвижной фазы 1 $см^3$/мин 3—4 ч.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых про-

дуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» от 21.08.1979 № 2051-79, а также в соответствии с ГОСТ 656—79 «Соки плодовые и ягодные натуральные. ТУ».

Пробы яблочного сока хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более 5 суток.

9. Подготовка проб и выполнение измерений

9.1. Яблочный сок

9.1.1. Экстракция

Образец яблочного сока массой 10 г помещают в делительную воронку объемом 250 см^3, прибавляют 10 см^3 насыщенного раствора хлорида натрия и перемешивают. Туда же прибавляют 20 см^3 ацетонитрила и встряхивают делительную воронку в течение 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний водный слой помещают в химический стакан объемом 50 см^3, а верхний ацетонитрильный слой – в химический стакан объемом 100 см^3. Повторяют экстракцию два раза, используя каждый раз по 20 см^3 ацетонитрила и встряхивая делительную воронку в течение 2 мин. Водный слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт объединяют в химическом стакане объемом 100 см^3. Объединенный ацетонитрильный экстракт возвращают в делительную воронку, выдерживают 5 мин при комнатной температуре, выделившуюся водную фазу (нижний слой) отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт переносят через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см^3, обмывают осушитель 10 см^3 ацетонитрила, объединяют смыв с основным экстрактом 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 по п. 9.1.1, прибавляют 5 см^3 ацетона, 50 см^3 дистиллированной воды и 10 см^3 насыщенного раствора хлорида натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом 250 см^3. Фенпироксимат экстрагируют тремя порциями гексана по 20 см^3, встряхивая каждый раз делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний водный слой помещают в химический стакан объемом 50 см^3, а верхний гексановый слой собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см^3 и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.3. Очистка экстракта на последовательно соединенных концентрирующих патронов Диапак С (внизу) и Диапак Амин (вверху)

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 подготовленные патроны. Элюат собирают в концентратор объемом 100 $см^3$. Исходный концентратор обмывают 10 $см^3$ смеси гексана с ацетоном в соотношении 9 : 1 и последовательно вносят на патроны. Элюат собирают в тот же концентратор объемом 100 $см^3$, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 10 $см^3$ ацетонитрила и и 20 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

9.2. Условия хроматографирования

Хроматограф жидкостной Waters 515 с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,005 единиц адсорбции на шкалу, номер госрегистрации № 15311-02 или другой с аналогичными характеристиками.

Колонка стальная Symmetry Shield RP18, 250 мм × 4.6 мм, зернение 5 мкм, фирма «Waters».

Предколонка стальная Symmetry C8, 20 мм × 3,9 мм, зернение 5 мкм, фирма «Waters».

Температура колонки: 30 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода в соотношении 80 : 20.

Длина волны: 258 нм.

Время удерживания Фенпироксимата: 7,404 мин ± 2 %.

Чувствительность не менее 0,005 AUFS (единиц абсорбции на шкалу).

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2—20 нг.

10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение химического анализа Empower 2.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание Фенпироксимата рассчитывают по формуле:

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

X – содержание Фенпироксимата в пробе, мг/кг;

$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мм;

$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мм;
A – концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;
V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;
m – масса анализируемого образца, г (см^3);
P – содержание Фенпироксимата 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 0,1 мг/кг»**,

* – 0,1 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:

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

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

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

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

Результат контроля процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – 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:

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

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, Довгилевич Е. В., ст. н. сотр., канд. биол.наук, Довгилевич А. В., ст. н. сотр., канд. хим. наук, Устименко Н. В., ст. н. сотр., канд. биол. наук, Щербинкина Е. Н., инженер.

Российский государственный аграрный университет – МСХА имени 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 Фенпироксимата из яблочного сока. (5 повторностей для каждой концентрации, P = 0,95)

Среда	Внесено Фенпироксимата, мг/кг	Обнаружено Фенпироксимата, мг/кг	Полнота определения, %
Яблочный сок	0,1	0,0902 ± 0,0016	90,2
	0,2	0,1797 ± 0,0034	89,9
	0,5	0,4469 ± 0,1241	89,4
	1,0	0,9119 ± 0,0158	91,2

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