4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2162—4.1.2176—07

Издание официальное

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О37

О37 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009 — 221с.

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 14

Тираж 100 экз.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

Содержание

1. Определение остаточных количеств 2,4-Д в масле кукурузы методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2162-07.....4
2. Определение остаточных количеств галоксифопа-р-метила и галоксифопа-р в воде, галоксифопа-р в почве, зеленой массе растений, клубнях картофеля, корнеплодах сахарной, кормовой и столовой свеклы, семенах и масле льна, рапса, сои, подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2163-07.....17
3. Определение остаточных количеств дифеноконазола в картофеле, моркови и томатах методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2164-07.....42
4. Определение остаточных количеств зета-циперметрина в семенах рапса, масле рапса (горчицы) методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2165-07.....56
5. Определение остаточных количеств ипродиона в огурцах и томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2166-07.....69
6. Определение остаточных количеств каптана и фолпета в воде, почве, каптана в яблоках, фолпета в клубнях картофеля и винограде методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2167-07.....83
7. Определение остаточных количеств клопиралида в капусте, семенах и масле рапса методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2168-07.....99
8. Определение остаточных количеств метамитрона в ботве и корнеплодах столовой и кормовой свеклы методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2169-07.....113
9. Определение остаточных количеств прометрина в семенах кориандра методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2170-07.....125
10. Определение остаточных количеств римсульфурона в клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2171-07.....138
11. Определение остаточных количеств тау-флувалината в зерне и соломе зерновых культур, в ягодах и соке винограда, зеленой массе пастбищных трав, семенах и масле рапса, сои методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2172-07.....147
12. Определение остаточных количеств тиаметоксама в луке, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2173-07.....163
13. Определение остаточных количеств фамоксадона в плодах томатов, ягодах винограда, зеленой массе, семенах и масле подсолнечника методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2174-07.....178
14. Определение остаточных количеств цимоксанила в томатах, винограде, зеленой массе, семенах и масле подсолнечника методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2175-07.....198
15. Измерение концентраций 2,4 D этилгексилового эфира в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2176-07.....212

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации,
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека

Г.Г. Онищенко

« 16 » февраля 2007 г.
Дата введения: с 1 мая 2007 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ЗЕТА-ЦИПЕРМЕТРИНА В СЕМЕНАХ РАПСА, МАСЛЕ РАПСА (ГОРЧИЦЫ) МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

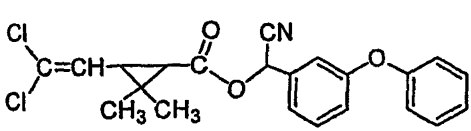
Методические указания
МУК 4.1.2165 –07

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения массовой концентрации Зета-циперметрина в семенах и масле рапса (горчицы) в диапазоне 0,05 – 0,5 мг/кг.

Зета-циперметрин – действующее вещество препарата Фьюри, ВЭ, 100 г/л фирмы ФМС (США).

Название действующего вещества по ИСО: Зета-циперметрин.

Название по ИЮПАК: Смесь стереоизомеров (S)-α–циано-3- феноксибензил 3–(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилата в соотношении (*S*);(1*RS*,3*SR*) изомерической пары к (*S*);(1*RS*,3*RS*) изомерической паре 45 – 55 до 55 - 45



Эмпирическая формула: $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$.

Молекулярная масса: 416,3.

Агрегатное состояние: вязкая жидкость.

Цвет, запах: темно коричневая со слабым запахом.

Давление насыщенного пара $2{,}5 \times 10^{-4}$ мПа.

Растворимость: в воде: 0,045 мг/дм^3 (25°С), растворим в большинстве органических растворителей – ацетоне, хлороформе, циклогексане и др.

Стойкость: Стабилен при 50°С в течение одного года. В водных растворах происходит фотолитическое разложение: DT_{50} 20,2-36,1 дня (pH 7). DT_{50} в воде при pH 5 составляет 508-769 дней, при pH 7 – 188-635 дней, при pH 9 –2,9 дня.

Краткая токсикологическая характеристика: Зета-циперметрин относится к опасным веществам по острой пероральной ($ЛД_{50}$ (крысы) 105,8 мг/кг), к умеренно опасным веществам по ингаляционной ($ЛК_{50}$ (4 часа) для самок крыс 2500 мг/м^3 воздуха), и к мало опасным веществам по накожной ($ЛД_{50}$ для кроликов > 2000 мг/кг) токсичности.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД - 0,01 мг/кг/сутки;

МДУ в рапсе (семена) – 0,1 мг/кг, в масле сои – 0,1 мг/кг.

Область применения. Зета-циперметрин – контактно-кишечный инсектицид широкого спектра действия из группы синтетических пиретроидов. Применяется против рапсового цветоеда на рапсе и горчице.

Производится фирмой ФМС в виде водной эмульсии с содержанием действующего вещества 100 г/л.

Зарегистрирован в России под торговым названием Фьюри, ВЭ, 100 г/л для борьбы с рапсовым цветоедом в посевах рапса и горчицы. Норма расхода препарата 0,1 л/га.

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 Таблице 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительные интервалы среднего результата для полного диапазона концентраций (n = 20) приведены в Таблице 2.

Таблица 1.

Метрологические параметры для Зета-циперметрина (сумма изомеров по четырем характерным пикам)

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, %
Семена рапса	более 0,1 до 0,5	25	3	9	11
	от 0,05 до 0,1 вкл.	50	2	6	7
Масло рапса	более 0,1 до 0,5	25	4	11	13
	от 0,05 до 0,1 вкл.	50	4	11	13

Таблица 2.

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для Зета-циперметрина (сумма изомеров по четырем характерным пикам)

Анализируемый объект	Метрологические параметры, P = 0,95, n = 20				
	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, S, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Семена рапса	0,05	0,05 – 0,5	84,2	3,3	± 1,3
Масло рапса	0,05	0,05 – 0,5	86,0	4,3	± 1,7

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ.

Метод основан на определении Зета-циперметрина методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов после его экстракции из семян и масла рапса (горчицы) ацетонитрилом, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися растворителями, на концентрирующих патронах Диапак С1б и колонке с Флоризилом.

Идентификация проводится по времени удерживания четырех характерных пиков. Количественное определение – методом абсолютной калибровки по сумме четырех характерных пиков.

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 ВЛА-200, ГОСТ 34104-80Е или аналогичные.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г, ГОСТ 19491-74.

Колбы мерные на 25, 50, 100 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

Микрошприц на 10 $мм^3$, ТУ 2.833.106.

Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$, ГОСТ 20292-74.

Хроматограф газовый «Кристалл 2000м» с детектором по захвату электронов (ЭЗД) с пределом детектирования по Линдану 4×10^{-14} $г/см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки.

Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 $см^3$, ГОСТ 1770-74.

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы.

Аналитический стандарт Зета-циперметрин с содержанием 95,1% абсолютного д.в. (фирма ФМС).

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Ацетон х.ч., ТУ 6-09-3513-86.

Ацетонитрил, ТУ 6-09-3534-87.

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72.

Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78.

Гелий, очищенный марки "А", ТУ 51-940-80.

Натрий сернокислый, безводный, х.ч., ГОСТ 4166-76.

Натрия гидрокарбонат, х.ч, ГОСТ 4201-89.

Натрия хлорид, х.ч., ГОСТ 4233-77.

Патроны концентрирующие: Диапак С16 (0,6 г), фирма БиоХимМак, МГУ, ТУ 4215-002-05451931-94.

Флоризил для колоночной хроматографии с размером частиц 60 – 80 меш, фирма «Мерк».

Этиловый эфир уксусной кислоты, ч.д.а., ГОСТ 22300-76.

Стандартный раствор Зета-циперметрина в гексане – 1 мг/мл (хранить в холодильнике, срок годности 120 суток).

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы.

Алонж прямой с отводом для вакуума (для работы с концентрирующими патронами Диапак).

Аппарат для встряхивания проб АВУ-1, ТУ 64-1-1081-73.

Ванна ультразвуковая "Серьга", ТУ 3.836.008.

Виалы с тефлоновыми прокладками, Aldrich, cat. № Z27,702-9

Воронки делительные на 250 $см^3$, ГОСТ 10054-75.

Воронки химические для фильтрования, стеклянные, ГОСТ 8613-75.

Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi или ИР-1М, ТУ 25-11-917-74 с водяной баней.

Колбы конические плоскодонные на 100 и 250 $см^3$, КПШ-100, КПШ-250, ГОСТ 10394-72.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая НР-1, 100% метилсиликон, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирмы Хьюлетт Паккард.

Колонки хроматографические, стеклянные или пластиковые, длина 150 - 250 мм, диаметр 15 мм.

Концентраторы грушевидные (конические) 250 $см^3$, ГОСТ 10394-72.

Мельница лабораторная электрическая, ТУ 46-22-236-84, или аналогичная.

Насос вакуумный диафрагменный FT.19 фирмы KNF Neu Laboport.

Стаканы стеклянные на 100 $см^3$, ГОСТ 6236-72.

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 допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

-процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20±5)^{0}с и относительной влажности не более 80%.

-выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. ПОДГОТОВКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ.

7.1. Подготовка колонок и патронов для очистки экстракта.

7.1.1. Подготовка патрона Диапак С16, для очистки проб семян и масла рапса (горчицы).

Патроны промывают 10 см^3 ацетонитрила.

7.1.2. Проверка хроматографического поведения Зета-циперметрина на патронах Диапак С16.

В концентратор вносят 1 см^3 стандартного раствора Зета-циперметрина в гексане с концентрацией 1,0 мкг/см^3, выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35^{0}С. Добавляют в концентратор 5 см^3 ацетонитрила, омывают стенки концентратора, приливают 5 см^3 воды, тщательно перемешивают и наносят на патрон, подготовленный, как описано в разделе 7.1.1., пропуская со скоростью не более 2 см^3/мин, не допуская высыхания поверхности патрона, элюат отбрасывают. Промывают патрон 10 см^3 смеси ацетонитрил:вода в соотношении 1:1, элюат отбрасывают. Элюируют Зета-циперметрин, пропуская через патрон 3-4 порции смеси ацетонитрил:вода в соотношении 4:1 по 5 см^3 каждая, и собирая их в отдельные концентраторы емкостью 100 см^3. Собранные фракции выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 30^0 С. Сухой остаток в концентраторе растворяют в 1 см^3 гексана, отбирают аликвоту 1 мм^3 и вводят в хроматограф. После введения проб в хроматограф рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смыва с патрона и необходимый объем элюата.

7.1.3. Подготовка колонки, заполненной Флоризилом для очистки экстракта.

На дно пластиковой хроматографической колонки (высота 15 см, диаметр 1,5 см) помещают пробочку из стекловаты и заполняют колонку Флоризилом на высоту 10 см. На слой Флоризила насыпают слой безводного сернокислого натрия толщиной 1,0 см. Перед нанесением пробы колонку промывают 15 $см^3$ ацетона и 15 $см^3$ гексана. Колонка готова к работе.

7.1.4. Проверка хроматографического поведения Зета-циперметрина на колонках с Флоризилом.

При отработке методики или поступлении новой партии Флоризила проводят изучение поведения Зета-циперметрина на колонке. В концентратор вносят 1 $см^3$ стандартного раствора Зета-циперметрина в гексане с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$ и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30^0С, добавляют 5 $см^3$ гексана, растворяют содержимое концентратора и наносят на колонку, подготовленную, как описано в разделе 7.1.3. Затем наносят на колонку 20 $см^3$ гексана, элюат отбрасывают.

Зета-циперметрин элюируют с колонки последовательно 5-ю порциями объёмом 5 $см^3$ каждая смеси гексана с ацетоном в соотношении 4:1. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают досуха при температуре не выше 30^0С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 1 $см^3$ гексана и 1 $мм^3$ пробы вводят в хроматограф.

Рассчитывают содержание вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый объём элюата.

7.2. Приготовление рабочих растворов

7.2.1. Приготовление 0,5% водного раствора гидрокарбоната натрия.

В стакан на 500 $см^3$ помещают 5 г гидрокарбоната натрия. Доливают около 200 $см^3$ воды и растворяют осадок, выдерживая колбу на ультразвуковой ванне и помешивая стеклянной палочкой. Раствор переливают в мерную колбу объемом 1 $дм^3$. При необходимости процедуру повторяют. Раствор в колбе доводят водой до метки.

7.2.2. Приготовление стандартных растворов.

100 мг Зета-циперметрина (аналитического стандарта) вносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют навеску в гексане и доводят объем до метки гексаном (стандартный раствор № 1, концентрация 1 мг/ $см^3$). Раствор хранится в холодильнике не более 120 суток.

Методом последовательного разбавления исходного раствора №1 гексаном готовят стандартный раствор №2 с концентрацией 10,0 мкг/$см^3$, который может храниться в холодильнике не более 30 суток.

Из раствора № 2 методом последовательного разбавления гексаном в мерных колбах готовят рабочие растворы Зета-циперметрина с концентрацией 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 мкг/см^3, которые используют для построения калибровочного графика и внесения в пробу при отработке метода.

7.3. Установление градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Зета-циперметрина в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки с концентрацией 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 мкг/см^3. На график наносят сумму четырех характерных пиков.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 3-х 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" (№ 2051-79 от 21.08.79), а также в соответствии с ГОСТ 10852-86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 8988-77 «Масло рапсовое. ТУ».

Пробы масла рапса (горчицы) хранят в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре 0- 4°С.

Пробы семян рапса (горчицы) подсушивают до стандартной влажности и хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

9. ПРОВЕДЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ.

9.1. Семена рапса (горчицы).

9.1.1. Экстракция.

Навеску измельченных семян 10 г помещают в полипропиленовую банку объемом 250 см^3, добавляют 50 см^3 ацетонитрила и помещают в ультразвуковую ванну на 10 минут. По окончании экстракции экстракт фильтруют в колбу емкостью 250 см^3 через воронку с бумажным фильтром. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 50 см^3 ацетонитрила, помещая смесь в ультразвуковую ванну соответственно на 10 и 5 минут. Экстракты объединяют.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей.

Экстракт, полученный по разделу 9.1.1., переносят в делительную воронку. Добавляют 30 см^3 гексана, интенсивно встряхивают смесь в течение 1-2 мин. После разделения слоёв нижний ацетонитрильный слой сливают в концентратор емкостью 250 см^3, а верхний гексановый отбрасывают. Ацетонитрильную фракцию возвращают в делительную воронку. Очистку повторяют еще раз, используя для этого 30 см^3 гексана. Экстракты объединяют.

Объединённый экстракт выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35°С до капель масла.

Остаток в концентраторе разводят в 5 см^3 ацетона, ополаскивают стенки концентратора, добавляют 100 см^3 0,5% раствора гидрокарбоната натрия, 5 г хлористого натрия и переносят водную фазу в делительную воронку.

Добавляют 30 см^3 эфира и интенсивно встряхивают смесь в течение 1-2 мин. После разделения слоёв нижний водный слой сливают в концентратор, а верхний эфирный собирают в чистый концентратор емкостью 250 см^3, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Повторяют экстракцию еще два раза с тем же объемом эфира. Объединенный экстракт выпаривают до капель масла на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 25-30°С.

9.1.3. Очистка экстракта на патроне Диапак С16.

Остаток в концентраторе, полученный по разделу 9.1.2., растворяют в 5 см^3 ацетонитрила, омывают стенки концентратора, приливают 5 см^3 воды, тщательно перемешивают и наносят на патрон, заранее подготовленный, как указано в разделе 7.1.1., элюат отбрасывают. Промывают патрон 10 см^3 смеси ацетонитрил:вода в соотношении 1:1, элюат отбрасывают. Далее элюируют Зета-циперметрин 10 см^3 смеси ацетонитрил:вода в соотношении 4:1, собирая элюент в концентратор емкостью 100 см^3, и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35°С.

9.1.4. Очистка экстракта на колонке с Флоризилом.

Сухой остаток в концентраторе, полученный по разделу 9.1.3., растворяют в 5 см^3 гексана, омывая стенки концентратора, и наносят на заранее подготовленную, как указано в разделе 7.1.3., колонку с Флоризилом, элюат отбрасывают. Колонку промывают 20 см^3 гексана, элюат отбрасывают. Пропускают через колонку 20 см^3 смеси гексан:ацетон в соотношении 4:1, элюат собирают в концентратор емкостью 100 см^3. Содержимое концентратора выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 30°С.

Сухой остаток в концентраторе растворяют в 5 $см^3$ гексана и 1 $мм^3$ вводят в хроматограф.

9.2. Масло рапса (горчицы).

Навеску масла 10 г растворяют в 50 $см^3$ гексана и переносят в делительную воронку. Добавляют в делительную воронку 50 $см^3$ ацетонитрила и встряхивают смесь в течение 2 минут. После полного разделения слоев нижний (ацетонитрильный) слой собирают в концентратор 250 $см^3$. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 50 $см^3$ ацетонитрила, встряхивая смесь каждый раз по 2 минут.

Далее проводят очистку экстракта. как указано в разделе 9.1.2.

9.3. Условия хроматографирования.

Высокоэффективный газовый хроматограф «Кристалл 2000м» с детектором по захвату электронов (ЭЗД) с пределом детектирования по Линдану 4×10^{-14} $г/см^3$ и приспособлениями для капиллярной колонки.

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая HP-1, Methyl Siloxane, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура детектора – 320^{0}С, испарителя – 260^{0}С, программированный нагрев колонки с 220^{0}С (выдержка 1 мин) по 10 град/мин до 260^{0}С (выдержка 10 мин).

Газ 1: тип регулятора расхода газа РРГ 11, режим нормальный, скорость 20 см/с, давление 101,8 кПа.

Газ 2 (гелий) – 30 мл/мин: расход 0,5 $см^3$/мин, сброс 1:60.

Газ 3 (азот, поддув детектора) – 45 $см^3$/мин.

Абсолютное время удерживания характерных пиков Зета-Циперметрина:

Зета-Циперметрина 1 – 11,12 мин $\pm$ 2%;

Зета-Циперметрина 2 – 11,25 мин $\pm$ 2%;

Зета-Циперметрина 3 – 11,39 мин $\pm$ 2%;

Зета-Циперметрина 4 – 11,45 мин $\pm$ 2%.

Линейность детектирования сохраняется в пределах – 0,1 - 1,0 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю сумму площадей характерных пиков Зета-Циперметрина.

Образцы дающие пики больше, чем стандартный раствор с концентрацией Зета-Циперметрина 1,0 мкг/ $см^3$ соответственно разбавляют.

Количественное определение Зета-Циперметрина проводят методом абсолютной калибровки путем сравнения с хроматограммами стандартных растворов Зета-Циперметрина с концентрацией 0,1 – 1,0 мкг/ $см^3$.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА.

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программа сбора и обработки хроматографической информации «Хроматэк Аналитик», версия 1.20.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание Зета-циперметрина рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{Sпр \cdot A \cdot V}{Sст \cdot m \cdot 100} \times P$$

где X - содержание Зета-циперметрина в пробе, мг/кг;

Sст – сумма площадей (высот) пиков стандарта, мВ;

Sпр – сумма площадей (высот) пиков образца, мВ;

A - концентрация стандартного раствора, мкг/ $см^3$;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$;

m - масса анализируемого образца, г;

P – содержание Зета-циперметрина 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):

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq r \qquad (1)$$

где X_1, X_2- результаты параллельных определений, мг/кг;

r- значение предела повторяемости (таблица 1), при этом $r = 2.8\ \sigma_r$.

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

12. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Результат анализа представляют в виде:

$(\bar{X} \pm \Delta)$ мг/кг при вероятности P= 0.95,

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

Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$\Delta = \delta * \overline{X}/100$,

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

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

«содержание вещества в пробе менее 0,01мг/кг»*

* - 0.01 мг/кг - предел обнаружения.

13. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ.

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta$,

где Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

$\Delta = \delta * X/100$,

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$K_к = \overline{X}' - \overline{X} - C_д$,

где 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 ($K_к$) с нормативом контроля (К).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

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)

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le R \qquad (3)$$

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

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

14. РАЗРАБОТЧИКИ

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

ФГОУ ВПО 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.

gost.e-ecolog.ru