

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств
пестицидов в сельскохозяйственном сырье
и пищевых продуктах**

Сборник методических указаний
по методам контроля
МУК 4.1.2905—11; 4.1.2908; 4.1.2910—11;
4.1.2911—11; 4.1.2915—11

Издание официальное

**Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей
и благополучия человека**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств пестицидов
в сельскохозяйственном сырье и
пищевых продуктах**

**Сборник методических указаний
по методам контроля
МУК 4.1.2905—11; 4.1.2908—11; 4.1.2910—11;
4.1.2911—11; 4.1.2915—11**

ББК 51.21+51.23

О60

О60 **Определение остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственном сырье и пищевых продуктах: Сборник методических указаний по методам контроля.**—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—88 с.

ISBN 978—5—7508—1049—9

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научным консультационным центром «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 2.06.2011 № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 12 июля 2011 г.

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

ББК 51.21+51.23

Редактор Н. Е. Аكوпова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 16.11.11

Формат 60x88/16

Тираж 200 экз.

Печ. л. 5,5
Заказ 145

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

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

МУК 4.1.2905—11; 4.1.2908—11; 4.1.2910—11;
4.1.2911—11; 4.1.2915—11

Содержание

| | |
|---|----|
| Определение остаточных количеств Изоксафлютола в виде RPA 202248 в масле кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2905—11 | 4 |
| Определение остаточных количеств Этаметсульфурон-метила в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2908—11 | 21 |
| Определение остаточных количеств Фосэтил алюминия в плодах огурца, томата и томатном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2910—11 | 40 |
| Определение остаточных количеств Римсульфурана в плодах томата и томатном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2911—11 | 55 |
| Определение остаточных количеств Лямбда-Цигалотрина в семенах и масле подсолнечника методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2915—11 | 74 |

УТВЕРЖДАЮ

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

Г. Г. Онищенко

12 июля 2011 г.

Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств
Лямбда-Цигалотрина в семенах и масле подсолнечника
методом капиллярной газожидкостной хроматографии**

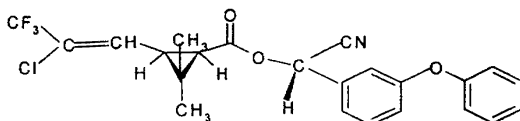
**Методические указания
МУК 4.1.2915—11**

Свидетельство о метрологической аттестации № 0087.05.05.11 от 11.05.2011.

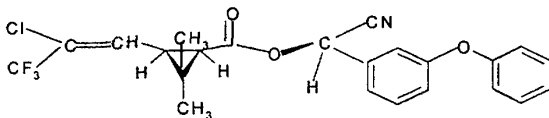
Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств Лямбда-Цигалотрина в семенах и масле подсолнечника в диапазоне 0,05—0,5 мг/кг.

Название по ИЮПАК: (S,R)- α -циано-3-феноксипензил (1R,1S)-дис-3-(2-хлор-3,3,3-трифторпропенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат (1:1).
Структурная формула:

(S) (Z)-(1R)-cis-



(R) (Z)-(1S)-cis



Эмпирическая формула: $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$.

Молекулярная масса: 449,9.

Агрегатное состояние: паста.

Цвет, запах: бесцветная.

Давление насыщенного пара: 0,001 мПа при 20 °С.

Коэффициент распределения в системе октанол/вода при 20 °С:

$K_{ow} \log P = 7$.

Растворимость в воде при 20 °С – 0,005 мг/л (рН 6,5).

Растворимость в органических растворителях г/дм³: в ацетоне, гексане, метаноле, толуоле, этилацетате > 500.

Устойчив на свету. Стабилен при хранении в течение 6 месяцев при температуре 15—25 °С. Период полураспада в почве (ДТ₅₀) составляет от 4 до 12 недель.

Краткая токсикологическая характеристика: Лямбда-Цигалотрин относится к веществам опасным по острой оральной (ЛД₅₀ для крыс от 56 до 79 мг/кг), умеренно опасным веществам по дермальной токсичности (ЛД₅₀ для крыс от 1 293 до 1 507 мг/кг, для кроликов более 2 000 мг/кг), но чрезвычайно опасным веществам по ингаляционной токсичности (ЛК₅₀ (4 ч) для крыс более 60 мг/м³воздуха). Побочные отрицательные эффекты не обнаружены.

Область применения: Лямбда-Цигалотрин – инсектицид контактного и кишечного действия из группы синтетических пиретроидов, обладающий слабым репеллентным эффектом. Высоко эффективен в подавлении развития вредителей из отрядов жесткокрылых, перепончатокрылых, прямокрылых, двукрылых и чешуекрылых (имаго и личинки), а также отдельных видов клещей в посевах зерновых и овощных культур, кукурузы, хлопчатника, на плантациях картофеля, технических, ягодных и плодовых культур.

Применяется в России в качестве инсектицида на зерновых и зернобобовых культурах, кукурузе, сое, сахарной свекле, картофеле, капусте, томатах, хмеле, льне-долгунце, многолетних бобовых травах, крестоцветных культурах; на плантациях плодовых, ягодных, лекарственных и декоративных культур при норме расхода 5—20 г д.в./га в период вегетации культур до двух обработок за сезон.

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД – 0,002 мг/кг массы человека;

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,1 мг/м³; в атмосферном воздухе – 0,003 мг/м³;

ПДК в воде водоема – 0,001 мг/дм³;

ОДК в почве – 0,05 мг/кг;

МДУ в продукции (мг/кг): семена и масло рапса, горчицы, сои – 0,1; зерно кукурузы, капуста, томаты, горох, зерно хлебных злаков, картофель, морковь – 0,01; сахарная свекла и лук – 0,02; виноград – 0,15.

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 Лямбда-Цигалотрина

| Анализируемый объект | Диапазон определяемых концентраций, мг/кг | Показатель точности (граница относительной погрешности), $\pm\delta$, %, $P = 0,95$ | Стандартное отклонение повторяемости, σ_r , % | Предел повторяемости, r , % | Предел воспроизводимости, R , % |
|----------------------|---|--|--|-------------------------------|-----------------------------------|
| Семена подсолнечника | 0,10—0,50 вкл. | 25 | 3,54 | 9,84 | 13,78 |
| | 0,05—0,10 вкл. | 50 | 2,67 | 7,42 | 10,39 |
| Масло подсолнечника | 0,10—0,50 вкл. | 25 | 1,97 | 5,48 | 7,67 |
| | 0,05—0,10 вкл. | 50 | 3,35 | 9,32 | 13,05 |

Таблица 2.

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для Лямбда-Цигалотрина

| 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, \pm , % |
| Семена подсолнечника | 0,05 | 0,05—0,5 | 88,9 | 2,7 | 1,1 |
| Масло подсолнечника | 0,05 | 0,05—0,5 | 86,9 | 2,3 | 0,9 |

2. Метод измерения

Метод основан на определении Лямбда-Цигалотрина с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием капиллярной колонки и детектора по захвату электронов после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами и на колонках с Флоризидом.

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

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность метода достигается за счет подбора колонки и условий программирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические «ОНАУС», ЕР 114 с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г, класс точности по ГОСТ 24104-1 – специальный (I)

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности $\pm 0,038$ г «ACCULAB» V600, соответствуют классу точности по ГОСТ 24104-1 – средний (III)

Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 см³ ГОСТ 1770—74

Микрошприц для газовой хроматографии «Hamilton, 1700», объем 10 мм³, фирма «SUPELCO», кат. № 20972

Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 см³ 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 см³ ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Лямбда-Цигалотрин, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 95 %, чист, ГСО 7732

| | |
|--|-----------------|
| Азот, осч | ГОСТ 9293—74 |
| Ацетон, осч | ТУ 6-09-3513—86 |
| Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм | ТУ 6-09-2167—84 |
| Гелий, очищенный марки «А» | ТУ 51-940—80 |
| n-Гексан, хч | ТУ 6-09-3818—89 |
| Калий марганцово-кислый, хч | ГОСТ 20490—75 |
| Кальций хлористый, ч | ТУ 6-09-4711—81 |
| Натрий серно-кислый, безводный, хч | ГОСТ 4166—76 |
| Натрий хлористый, хч | ГОСТ 4233—77 |
| Флоризил® (Магния силикат, 99 %, CAS 1343-88-0) для колоночной хроматографии, зерне-ние 60/100 меш, фирма «Acros Organics» | |

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1»

Банки с крышками для экстракции на 250 см³, полипропилен, кат. № 3120-0250, фирма «NALGENE»

Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная

ГОСТ 5556—81

Воронки делительные на 250 см³

ГОСТ 25336—82

Воронки лабораторные, стеклянные

ГОСТ 25336—82

Испаритель ротационный Rota varog R110

Buchi с водяной баней В-480, фирма «Buchi»

Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 см³

ГОСТ 25336—82

Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100, 250 см³, и 4 000 см³ 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 Laborport»

Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—2 000 см³

ГОСТ 25336—82

Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4 000 см³ и приемной конической колбой объемом 1 000 см³

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, подготовка колонок с Флоризилом для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках с Флоризилом, 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 $4\,000 \text{ см}^3$ аппарата для перегонки растворителей.

Ацетонитрил перегоняют при температуре $81,5 \text{ }^\circ\text{C}$, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше $81,5 \text{ }^\circ\text{C}$ отбрасывают.

7.1.2. Очистка ацетона

Ацетон помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом $4\,000 \text{ см}^3$ от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм^3 .

Ацетон перегоняют при температуре $56,2 \text{ }^\circ\text{C}$, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше $56,2 \text{ }^\circ\text{C}$ отбрасывают.

7.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.1. Стандартный раствор № 1 с концентрацией Лямбда-Цигалотрина $1,0 \text{ мг/см}^3$

Взвешивают 50 мг Лямбда-Цигалотрина в мерной колбе объемом 50 см^3 . Навеску растворяют в гексане и доводят объем до метки гексаном. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранится в холодильнике не более 4 месяцев.

7.2.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией Лямбда-Цигалотрина $10,0 \text{ мкг/см}^3$

Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 см^3 , помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 и доводят объем до метки гексаном. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных

растворов и для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 2 хранится в холодильнике не более 1 месяца.

*7.2.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией
Лямбда-Цигалотрина 1,0 мкг/см³*

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см³, помещают в мерную колбу объемом 10 см³ и доводят объем до метки гексаном. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления стандартных растворов и для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 3 хранится в холодильнике не более 1 месяца.

*7.2.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией
Лямбда-Цигалотрина 0,1 мкг/см³*

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 1 см³, помещают в мерную колбу объемом 10 см³ и доводят объем до метки гексаном. Стандартный раствор № 4 используется для приготовления стандартных растворов и для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 4 хранится в холодильнике не более 10 дней.

*7.2.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией
Лямбда-Цигалотрина 0,05 мкг/см³*

Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 5 см³, помещают в мерную колбу объемом 10 см³ и доводят объем до метки гексаном. Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 5 хранится в холодильнике не более 10 дней.

*7.2.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией
Лямбда-Цигалотрина 0,02 мкг/см³*

Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 2 см³, помещают в мерную колбу объемом 10 см³ и доводят объем до метки гексаном. Стандартный раствор № 6 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 6 хранится в холодильнике не более 10 дней.

*7.2.7. Стандартный раствор № 7 с концентрацией
Лямбда-Цигалотрина 0,01 мкг/см³*

Из стандартного раствора № 4 отбирают пипеткой 1 см³, помещают в мерную колбу объемом 10 см³ и доводят объем до метки гексаном. Стандартный раствор № 7 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 7 хранится в холодильнике не более 10 дней.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации Лямбда-Цигалотрина в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки с концентрацией 0,1; 0,05; 0,02 и 0,01 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.

7.4. Подготовка колонки с Флоризилом для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения Лямбда-Цигалотрина

7.4.1. Подготовка колонки с Флоризилом для очистки экстракта

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 4 г Флоризила с зернением 60/100 меш. и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. На слой Флоризила наносят слой безводного серно-кислого натрия толщиной 1 см.

Непосредственно перед использованием колонку промывают 15 см^3 ацетона, тщательно отжимают и 20 см^3 гексана.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения Лямбда-Цигалотрина на колонке с Флоризилом

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора лямбда-Цигалотрина в гексане с концентрацией 0,1 мкг/см^3 и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 5 см^3 гексана, тщательно обмывают стенки концентратора и наносят на заранее подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С. Исходную колбу последовательно обмывают 20 см^3 гексана и 15 см^3 смеси гексана с ацетоном в соотношении 10 : 1, полученные растворы вносят на колонку. Затем колонку последовательно промывают четырьмя порциями смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1 объемом 5 см^3 каждая. Каждую порцию собирают отдельно в концентраторы и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

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

Определяют фракции, содержащие Лямбда-Цигалотрин, полноту смывания с колонки и необходимый объем элюата.

Изучение поведения Лямбда-Цигалотрина на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии Флоризила.

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 22391—89 «Подсолнечник. Требования при заготовках и поставках», ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р 52465—2005 «Масло подсолнечное. ТУ» и ГОСТ Р 52062—2003 «Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб».

Семена подсолнечника, подсушивают до стандартной влажности, хранят в тканевых мешочках в сухом, защищенном от света месте при комнатной температуре не более 6 месяцев. Влажные семена замораживают и хранят в морозильной камере при $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ до 2 лет. Пробы подсолнечного масла хранят в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре $0\text{--}4\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 суток.

9. Подготовка проб и выполнение измерений

9.1. Семена подсолнечника

9.1.1. Экстракция

Образец измельченных семян подсолнечника массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 см^3 , прибавляют 50 см^3 ацетонитрила и помещают на 45 мин на аппарат для встряхивания проб. Пробу центрифугируют в течение 5 мин при скорости 4 000 оборотов в минуту и экстракт фильтруют в коническую колбу объемом 250 см^3 через фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют еще два раза, используя каждый раз по 30 см^3 ацетонитрила и помещая каждый раз на 30 мин на аппарат для встряхивания проб.

Из объединённого экстракта мерным цилиндром отбирают аликвоту объемом 22 см^3 ($1/2$ часть), помещают ее в концентратор объемом 100 см^3 и выпаривают до капель масла на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К масляному остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1 прибавляют 5 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывают стенки концентратора, туда же приливают 50 см^3 дистиллированной воды, перемешивают.

вают и переносят в делительную воронку объемом 250 см³. Затем концентратор обмывают еще 50 см³ дистиллированной воды и все смывы объединяют в делительной воронке. Добавляют 5 г сухого хлорида натрия и встряхивают воронку до полного растворения соли.

Лямбда-Цигалотрин экстрагируют тремя порциями гексана объемом по 30 см³, каждый раз встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке верхний слой (гексан) собирают в концентратор объемом 250 см³ через слой безводного сульфата натрия. Осушитель обмывают 10 см³ гексана, объединяют смыв с основным экстрактом и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.3. Очистка экстракта на колонке с Флоризилом.

Сухой остаток, полученный по п. 9.1.2 растворяют в 5 см³ гексана, обмывают стенки концентратора и вносят на заранее подготовленную колонку. Колонку промывают 20 см³ гексана и 15 см³ смеси гексана с ацетоном в соотношении 10 : 1, элюаты отбрасывают. Лямбда-Цигалотрин элюируют с колонки 15 см³ смеси гексана с ацетоном в соотношении 4 : 1, элюат собирают в концентратор объемом 100 см³ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 10 см³ гексана и 1 мм³ раствора вводят в хроматограф.

9.2. Масло подсолнечника

9.2.1. Экстракция

Из пробы подсолнечного масла отбирают в стакан навеску массой 5 г и переносят ее в делительную воронку объемом 250 см³ двумя порциями гексана объемом по 15 см³. Лямбда-Цигалотрин экстрагируют тремя порциями ацетонитрила объемом по 50 см³, встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний ацетонитрильный слой объединяют в коническую колбу объемом 250 см³. Верхний слой (гексан) отбрасывают.

Из объединённого экстракта мерным цилиндром отбирают аликвоту объемом 30 см³ (1/5 часть), помещают ее в концентратор объемом 100 см³ и выпаривают до капель масла на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта по схеме, указанной в пунктах 9.1.2 и 9.1.3.

Сухой остаток растворяют в 5 см³ гексана и 1 мм³ раствора 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 системы (ЭУПС).

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

Температура детектора – 300 °С, поток обдува анода (азот) – 6,0 см³/мин, поток поддува – 59,0 см³/мин.

Температура испарителя – 260 °С, режим Split, тип газа гелий, давление 20,2 psi, деление потока 15 : 1, split поток 14,8 см³/мин.

Программированный нагрев колонки с 220 °С (выдержка 1 мин) по 10 град./мин до 260 °С (выдержка 7 мин), режим постоянный поток, поток колонки 1,0 см³/мин, средняя скорость 31 см/с.

Абсолютное время удерживания Лямбда-Цигалотрина: 8,44 мин ± 2 %.

Линейный диапазон 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 Лямбда-Цигалотрина рассчитывают по формуле:

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

X – содержание Лямбда-Цигалотрина в пробе, мг/кг;

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

S_{np} – высота (площадь) пика образца, Hz;

A – концентрация стандартного раствора, мкг/см³;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

m – масса анализируемого образца, г;

P – содержание Лямбда-Цигалотрина 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):

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \leq r, \text{ где} \quad (1)$$

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:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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, а также контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

Контроль стабильности градуировочной характеристики для Лямбда-Цигалотрина проводят при смене основного градуировочного раствора № 1 каждые 4 месяца, при смене основных градуировочных растворов № 2 и № 3 – каждый месяц, при смене основных градуировочных растворов № 4, 5, 6 и 7 – каждые 10 дней, а также в начале и окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание Лямбда-Цигалотрина в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,01 до 0,1 мкг/см³.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq 4,5, \text{ где}$$

X – концентрация Лямбда-Цигалотрина контрольного измерения, мкг/см³;

C – известная концентрация градуировочного раствора Лямбда-Цигалотрина в гексане, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см³;

4,5 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 4,5 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов Лямбда-Цигалотрина, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 7.3.

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

Величина добавки C_0 должна удовлетворять условию:

$$C_0 = \Delta_{x,\bar{x}} + \Delta_{x,\bar{x}'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{x,\bar{x}}$ ($\pm \Delta_{x,\bar{x}'}$) – 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:

$$\Delta_{x,\bar{x}} = \pm 0,84 \Delta, \text{ где}$$

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Результат контроля процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C_o, \text{ где}$$

\bar{X}' , \bar{X} , C_o – 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 K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{\lambda, \bar{X}'}^2 + \Delta_{\lambda, \bar{X}}^2}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры (K_k) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию:

$$|K_k| \leq K, \quad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

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., ст.н. сотр., канд. с.-х. наук.

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: (499) 976-37-68, факс: (499) 976-43-26.