

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

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

**Сборник
МУК 4.1.2859—4.1.2866—11**

ББК 51.21
О60

О60 **Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник.**—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—115 с.

ISBN 978—5—7508—1012—3

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

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 28.12.2010 № 3).

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

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 978—5—7508—1012—3

© Роспотребнадзор, 2011

© Федеральный центр гигиены и
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011

Содержание

| | |
|--|------------|
| Определение остаточных количеств Фенпироксимата в яблочном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2859—11 | 4 |
| Определение остаточных количеств Хлорантранилипрола в плодах томата, томатном соке, ягодах винограда и виноградном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2860—11 | 19 |
| Определение остаточных количеств Цимоксанила в томатном соке методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2861—11 | 35 |
| Методика измерений остаточных количеств гимексазола в семенах и масле рапса методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2862—11 | 51 |
| Определение остаточных количеств Пропизахлора в воде, почве, зеленой массе, зерне кукурузы, семенах подсолнечника, рапса и растительном масле методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2863—11 | 64 |
| Методика измерений остаточных количеств Тиабендазола в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2864—11 | 77 |
| Определение остаточных количеств Фенпропидина в зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2865—11 | 89 |
| Определение остаточных количеств Хлорантранилипрола в плодовых (косточковых) культурах, перце, огурцах, томатах, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2866—11 | 100 |

УТВЕРЖДАЮ

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

Г. Г. Онищенко

31 марта 2011 г.

Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств Цимоксанила
в томатном соке методом газожидкостной
хроматографии**

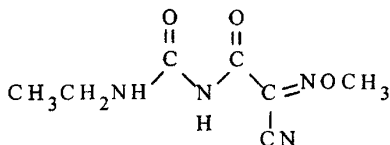
**Методические указания
МУК 4.1.2861—11**

Общие положения и область применения

*Свидетельство об аттестации методики от 01.12.2010
№ 0064.30.11.10.*

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

Структурная формула:



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

Эмпирическая формула: $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$.

Молекулярная масса: 198,2.

Агрегатное состояние: кристаллическое вещество.

Цвет, запах: бесцветное вещество, без запаха.

Температура плавления: 160—161 °С.

Давление паров: 0,15 мПа (при 20 °С).

Растворимость в воде мг/дм³ (при 20 °С и рН 5): 890.

Растворимость в органических растворителях (г/дм³, 20 °С): в гексане – 0,037; в толуоле – 5,29; в ацетонитриле – 57; в этилацетате – 28; в н-октаноле – 1,43; в метаноле – 22,9; в ацетоне – 62,4; в хлороформе – 103; в дихлорметане – 133,0.

Коэффициент распределения октанол-вода при 25 °С: K_{ow} , $\log P = 0,59$ (рН 5) и 0,67 (рН 7).

Цимоксанил стабилен к гидролизу в интервале рН от 2 до 5; в щелочной среде быстро гидролизуется (ДТ₅₀ – 148 дней при рН 5, 34 ч при рН 7 и 31 мин при рН 9). В воде водоемов период полураспада составляет 1,8 дней.

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

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

Краткая токсикологическая характеристика: Цимоксанил относится к веществам умеренно опасным по острой оральной (ЛД₅₀ для крыс – 960 мг/кг), малоопасным по дермальной токсичности (ЛД₅₀ для крыс более 2 000 мг/кг) и умеренно опасным веществам по ингаляционной токсичности (ЛК₅₀ (4 ч) для крыс 5 060 мг/м³ воздуха). Не вызывает раздражения глаз и слабо раздражает кожу.

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

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

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

- ДСД – 0,02 мг/кг массы человека;

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

1. Метрологическая характеристика метода

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

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

Таблица 1

Метрологические параметры для Цимоксанила

| Анализируемый объект | Диапазон определяемых концентраций, мг/кг | Показатель точности (граница относительной погрешности) $\pm \delta, \% P = 0,95$ | Стандартное отклонение повторяемости, $\sigma_p, \%$ | Предел повторяемости, $\Gamma, \%$ | Предел воспроизводимости, $R, \%$ |
|----------------------|---|---|--|------------------------------------|-----------------------------------|
| Томатный сок | 0,10—0,50 вкл | 25 | 4,84 | 13,45 | 16,02 |
| | 0,05—0,10 вкл | 50 | 3,27 | 9,09 | 10,82 |

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

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

2. Метод измерений

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

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

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

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен и может применяться для определения остатков Цимоксанила в присутствии Фамоксадона. Избирательность метода достигается за счет подбора колонки и условий программирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства, и материалы

3.1. Средства измерений

| | |
|--|--|
| Весы аналитические «ОНАУС», ЕР 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 $\pm 0,038$ г «ACCULAB» V600, соответствуют классу точности — средний (II) | ГОСТ 24104—1 |
| Колбы мерные на 10, 25, 50, 100, 500 и 1 000 см ³ | ГОСТ 1770—74 |
| Микрошприц «Hamilton» многократного применения объем 10 мм ³ | |
| Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 см ³ | ГОСТ 29227—91 |
| Хроматограф газовый «Кристалл 5000.1» с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в Паратион-метиле 3×10^{-14} г/см ³ и приспособлениями для капиллярной колонки | Номер в государственном реестре средств измерений 14516—95 |
| Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 см ³ | ГОСТ 1770—74 |

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

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

ГОСТ 9293—74

| | |
|--|-------------------------|
| Ацетон, осч | ТУ 6-09-3513—86 |
| Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм | ТУ 6-09-2167—84 |
| Вода бидистиллированная (бидистиллят), де-онизированная или перегнанная над $KMnO_4$ | ГОСТ 6709—72 |
| Гелий, очищенный марки «А» | ТУ 51-940—80 |
| n-Гексан, хч | ТУ 6-09-3818—89 |
| Калий марганцовокислый, хч | ГОСТ 20490—75 |
| Кальций хлористый, ч | ТУ 6-09-4711—81 |
| Кислота соляная, хч | ГОСТ 857—95 |
| Концентрирующие патроны Диапак С и Диапак С16 (0,6 г), фирма «БиоХимМак СТ» | ТУ 4215-002-05451931—94 |
| Метилен хлористый, хч | ТУ 6-09-2662—77 |
| Натрий серноокислый, безводный, хч | ГОСТ 4166—76 |
| Натрий углекислый, кислый, хч | ГОСТ 4201—79 |
| Натрий хлористый, хч | ГОСТ 4233—77 |
| Этилацетат, чда | ГОСТ 22300—76 |

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

| | |
|--|------------------|
| Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1» | |
| Банки с крышками для экстракции на 250 см ³ , полипропилен, кат. № 3120-0250, фирма «NALGENE» | |
| Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная | ГОСТ 5556—81 |
| Воронки делительные на 250 см ³ | ГОСТ 25336—82 |
| Воронки лабораторные, стеклянные | ГОСТ 25336—82 |
| Испаритель ротационный Rota vapor R110 | |
| Vuchi с водяной баней В-480, фирма «Vuchi» | |
| Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 см ³ | ГОСТ 25336—82 |
| Колбы круглодонные со шлифом (концентраты) на 100, 250 см ³ , и 4 000 см ³ ТС | ТУ 92-891.029—91 |
| Колонка хроматографическая, капиллярная кварцевая НР-5 длина 15 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирма «J&W Scientific» | |
| Насос диафрагменный FT.19, фирма «KNF Neu Laborort» | |

| | |
|--|-----------------|
| Стаканы стеклянные, термостойкие объемом 100—2 000 см ³ | ГОСТ 25336—82 |
| Установка для перегонки растворителей с круглодонной колбой объемом 4 000 см ³ и приемной конической колбой объемом 1 000 см ³ | |
| Фильтры бумажные, «красная лента» | ТУ-6-09-1678—86 |
| Шприц инъекционный однократного применения объемом 10 см ³ (ИСО 7886—84) | ГОСТ 24861—91 |

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

4. Требования безопасности

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

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

5. Требования к квалификации операторов

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

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С, относительной влажности не более 80 % и нормальном атмосферном давлении;
- выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

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

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм³. Выдерживают его над осушителем в течение 5—6 ч. Затем ацетонитрил сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см³ 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 помешают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см³ от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм³.

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 см³ от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к нему марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм³ и кипятят в течение 6 ч.

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

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление рабочих растворов

7.2.1.1. Приготовление подкисленного ацетонитрила.

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

7.2.1.2. Приготовление 2 %-го раствора сульфата натрия.

В мерную колбу на 1 000 см³ переносят 20 г гидрокарбоната натрия, добавляют 200—300 см³ дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения и доводят водой объем в колбе до метки.

7.2.2. Приготовление градуировочных растворов

7.2.2.1. *Стандартный раствор № 1 с концентрацией Цимоксанила 1,0 мг/см³.*

Взвешивают 50 мг Цимоксанила в мерной колбе объемом 50 см³. Навеску растворяют в ацетоне и доводят объем до метки ацетоном. Полученный стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для хроматографического исследования и построения калибровочной кривой. Раствор хранится в холодильнике около 120 суток.

7.2.2.2. *Стандартный раствор № 2 с концентрацией Цимоксанила 10,0 мкг/см³.*

Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 1 см³, помещают в мерную колбу объемом 100 см³ и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов для построения калибровочной кривой и для внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.3. *Стандартный раствор № 3 с концентрацией Цимоксанила 5,0 мкг/см³.*

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 5 см³, помещают в мерную колбу объемом 10 см³ и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления стандартных растворов для построения калибровочной кривой и для внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.4. *Стандартный раствор № 4 с концентрацией Цимоксанила 2,5 мкг/см³.*

Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см³, помещают в мерную колбу объемом 10 см³ и доводят объем до метки ацетоном. Стандартный раствор № 4 используется для построения калибровочной кривой и для внесения в контрольные образцы. Раствор может храниться в холодильнике не более 30 суток.

7.2.2.5. *Стандартный раствор № 5 с концентрацией Цимоксанила 1,0 мкг/см³.*

Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см³, помещают в мерную колбу объемом 10 см³ и доводят объем до метки ацетоном.

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

7.3. Установление градуировочной характеристики

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

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

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

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

7.4.1. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С для очистки экстракта

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

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

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

7.4.2. Проверка хроматографического поведения Цимоксанила на концентрирующих патронах Диапак С

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

Исходный концентрат обмывают последовательно 5 см³ смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 4, затем четырьмя порциями смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 1 объемом 5 см³ каждая, полученные растворы последовательно вносят на патрон. Элюаты после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраты объемом по 100 см³, выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 1 см³ ацетона и хроматографируют.

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

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

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

7.5.1. Подготовка концентрирующих патронов Диапак С16 для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать 5 см³/мин.

Патрон Диапак С16 устанавливают на алонж с отводом для вакуума, сверху в патрон вставляют шприц с разъемом типа Люер объемом не менее 10 см³ (используют как емкость для элюентов).

Кондиционирование: концентрирующий патрон промывают 10 см³ ацетонитрила, затем 10 см³ воды. Элюаты отбрасывают.

7.5.2. Проверка хроматографического поведения Цимоксанила на концентрирующих патронах Диапак С16

Из стандартного раствора Цимоксанила в ацетоне, содержащего 10,0 мкг/см³, отбирают 1 см³, помещают в концентрат объемом 100 см³ и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 1 см³ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентрата, прибавляют 10 см³ воды, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентрат объемом по 100 см³, выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 30 °С, сухой остаток растворяют в 1 см³ ацетона и 1 мм³ пробы вводят в хроматограф.

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

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

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

8. Отбор и хранение проб

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

9. Подготовка проб и выполнение измерений

9.1. Томатный сок

9.1.1. Экстракция

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

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К водному остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1, прибавляют 50 см³ 2%-го раствора сульфата натрия, тщательно обмывая стенки концентратора, и переносят смыв в делительную воронку объемом 250 см³. Затем концентратор обмывают еще 50 см³ 2%-го раствора сульфата натрия и все смывы объединяют в делительной воронке.

Цимоксанил экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 40, 30 и 30 см³, каждый раз встряхивая делительную воронку 2 мин. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлористый метилен) собирают в концентратор объемом 250 см³ через слой безводного сульфата натрия. Осушитель обмывают 10 см³ хлористого метилена, объединяют смыв с основным экстрактом и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

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

9.1.3. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С

Сухой остаток, полученный в п. 9.1.2, растворяют в 1 см³ ацетона, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 9 см³ гексана, перемешивают и вносят на заранее подготовленный концентрирующий патрон Диапак С, элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают 5 см³ смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 4, элюат отбрасывают. Цимоксанил элюируют 15 см³ смеси ацетона с гексаном в соотношении 1 : 1, элюат собирают в концентратор объемом 100 см³ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.4. Очистка экстракта на концентрирующих патронах Диапак С16

Сухой остаток, полученный в п. 9.1.3, растворяют в 1 см³ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 10 см³ воды, перемешивают и вносят на заранее подготовленный концентрирующий патрон Диапак С16, элюат отбрасывают. Исходную колбу обмывают 15 см³ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 4 и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см³ и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 1 см³ ацетона и 1 мм³ пробы вводят в хроматограф.

9.2. Условия хроматографирования

Хроматограф «Кристалл 5000.1» с термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по фосфору в Паратион-метиле 3×10^{-14} г/см³ и приспособлениями для капиллярной колонки. Номер в государственном реестре средств измерений 14516—95.

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

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

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

Газ 1 – гелий (газ-носитель), давление на входе – 6 кПа, линейная скорость – 22,984 см/с, давление на выходе – 101,3 кПа; поток через колонку – 2,504 см³/мин; мертвое время – 0,73 мин.

Газ 2 – гелий, режим – Split less, деление потока – 1 : 30 (сброс пробы), начало сброса – 30 с, длительность сброса – 2 мин, расход во время анализа – 10 см³/мин.

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

Газ 4 – азот (поддув в детектор), расход во время анализа – 30 см³/мин.

Газ 5 – водород, расход во время анализа – 12 см³/мин.

Газ 6 – воздух, расход – 200 см³/мин.

Продувка детектора и испарителя азотом после анализа – по 50 см³/мин в течение 3 мин при температуре колонки 250 °С. Расход газов: Г1 – 50; Г2 – 40; Г4 – 40 см³/мин.

Абсолютное время удерживания Цимоксанила: $6,01 \pm 2$ % мин.

Объем вводимой пробы: 1 мм³.

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

10. Обработка результатов

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

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

X – содержание Цимоксанила в пробе, мг/кг;

$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мВ;
 $S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мВ;
 A – концентрация стандартного раствора, мкг/см³;
 V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;
 m – масса анализируемого образца, г (см³);
 P – содержание Цимоксанила в аналитическом стандарте, %.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (1):

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

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;

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

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

ность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений»).

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

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

Величина добавки C_d должна удовлетворять условию:

$$C_d = \Delta_{l,\bar{x}} + \Delta_{l,\bar{X}'} , \text{ где}$$

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

$$\Delta_l = \pm 0,84 \Delta , \text{ где}$$

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 K_k рассчитывают по формуле:

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

\bar{X}' , \bar{X} , C_d – 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:

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

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 двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

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, Калинин А. В., мл. н. сотр.

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

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

Приложение 1

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

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

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

**Сборник
МУК 4.1.2859—4.1.2866—11**

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

Подписано в печать 15.07 11

Формат 60x88/16

Тираж 200 экз.

Печ л. 7,25
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