

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств
действующих веществ пестицидов в
растительном сырье и пищевых продуктах**

**Сборник методических указаний
по методам контроля
МУК 4.1.2983—4.1.2985—12; 4.1.2987—12; 4.1.2991—12;
4.1.3001—12; 4.1.3003—12; 4.1.3005—12**

ББК 51.23

О60

О60 **Определение** остаточных количеств действующих веществ пестицидов в растительном сырье и пищевых продуктах: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012.—140 с.

1. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22.12.2012 № 2).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 19 марта 2012 г.

3. Введены в действие с момента утверждения.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Редакторы Н. Е. Аكوпова, Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 31.10.12

Формат 60x88/16

Тираж 200 экз.

Печ. л. 8,75
Заказ 55

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, 2012

© Федеральный центр гигиены и
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012

МУК 4.1.2983—4.1.2985—12; 4.1.2987—12; 4.1.2991—12;
4.1.3001—12; 4.1.3003—12; 4.1.3005—12

Содержание

| | |
|---|-----|
| Определение остаточных количеств пиракlostробина в зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в семенах и масле сои, подсолнечника и рапса, в плодах томатов и огурцов, томатном соке, корнеплодах моркови, луке-репке, капусте и клубнях картофеля методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2983—12 | 4 |
| Определение остаточных количеств римсульфурана в томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2984—12 | 36 |
| Определение остаточных количеств ацетамиприда в плодах и соке яблок методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2985—12 | 47 |
| Определение остаточных количеств тиаклоприда в зеленой массе, семенах и масле рапса, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2987—12 | 59 |
| Определение остаточных количеств флудиоксонила в томатах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2991—12 | 72 |
| Определение остаточных количеств спиротетрамата и его основного метаболита спиротетрамата-енола в цитрусовых культурах (апельсин, мандарин, лимон, лайм, грейпфрут, клементин), плодовых семечковых (яблоня, груша), плодовых косточковых (персик, нектарин, абрикос), овощных культурах (томаты, перец, огурцы), хмеле, винограде и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3001—12 | 86 |
| Определение остаточных количеств фенгексамида в ягодах (клубника, киви), томатах, огурцах, винограде и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3003—12 | 108 |
| Определение остаточных количеств хлорантранилипрола в капусте (кочанная капуста, брокколи, цветная капуста), баклажанах, цитрусовых культурах (апельсины, лимоны, грейпфруты, мандарины и др.), салате, изюме методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3005—12 | 124 |

УТВЕРЖДАЮ

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

Г. Г. Онищенко

19 марта 2012 г.

Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств тиаклоприда
в зеленой массе, семенах и масле рапса, ягодах и
соке винограда методом высокоэффективной
жидкостной хроматографии**

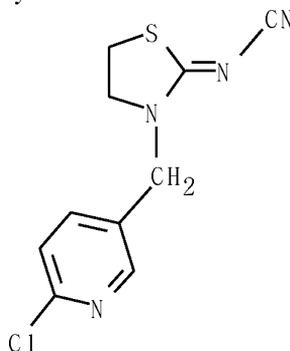
**Методические указания
МУК 4.1.2987—12**

Свидетельство о метрологической аттестации от 11.10.2011
№ 01.5.04.034/01.00043/2011.

Настоящий документ устанавливает методику определения остаточных количеств тиаклоприда в ягодах и соке винограда, зеленой массе, семенах и масле рапса в диапазоне концентраций 0,01—0,1 мг/кг.

Название действующего вещества по ИСО: тиаклоприд.

Структурная формула:



Название действующего вещества по ИЮПАК: (Z)-3-(6-хлор-3-пиридилметил)-1,3-тиазолидин-2-илиденцианамид.

Молекулярная масса: 252,7.

Эмпирическая формула: $C_{10}H_9ClN_4S$.

Химически чистое вещество представляет собой желтоватый кристаллический порошок.

Температура плавления: > 270 °С разлагается.

Давление пара: 3×10^{-7} мПа (20 °С).

Растворимость в воде (мг/дм³, 20 °С): 185.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая оральная токсичность (крысы) LD₅₀ 836 и 444 мг/кг для особой мужского и женского пола соответственно. Острая дермальная токсичность (крысы) LD₅₀ более 2 000 мг/кг. Не оказывает раздражающего действия на глаза и кожу (кролики). Ингаляционная токсичность (крысы) более 2 535 и 1 223 мг/м³ соответственно для особой мужского и женского пола. Период наблюдения 4 ч. Не обладает канцерогенным, генотоксичным и мутагенным действием.

Область применения

Инсектицид, используется для обработки листьев яблонь, косточковых фруктовых деревьев, ягод, хлопка, овощей, сахарной свеклы, картофеля, риса и декоративных растений против сосущих и кусающих насекомых, включая смородинную тлю, белокрылку и жулику.

В России для тиаклоприда установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД – 0,005 мг/кг массы человека;

ОДК в почве – 0,07 мг/кг;

ПДК в воде водоемов – 0,004 мг/дм³;

МДУ – в винограде – 0,02 мг/кг, в плодовых семечковых, семенах и масле рапса – 0,3 мг/кг (данные нормативы вступают в силу после внесения изменений в единые санитарно-гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому контролю в рамках соглашения Таможенного союза по санитарным мерам).

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.

Таблица 1

Метрологические параметры

| Объект анализа | Диапазон определяемых концентраций, мг/кг (мг/дм ³) | Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , % | Показатель внутрилабораторной прецизионности, σ_{RL} , % | Показатель воспроизводимости, σ_R , % | Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, % |
|---------------------|---|--|---|--|--|
| Ягоды винограда | 0,01—0,10 | 7 | 9 | 12 | 25 |
| Сок винограда | 0,01—0,10 | 6 | 7 | 9 | 18 |
| Зеленая масса рапса | 0,01—0,10 | 7 | 9 | 11 | 22 |
| Семена рапса | 0,01—0,10 | 7 | 9 | 12 | 25 |
| Масло рапса | 0,01—0,10 | 7 | 9 | 12 | 25 |

Таблица 2

Полнота извлечения тиаклоприда, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для $n = 20$, $P = 0,95$

| Анализируемый объект | Предел обнаружения, мг/кг | Диапазон определяемых концентраций, мг/кг | Среднее значение определения, % | Стандартное отклонение, S | Доверительный интервал среднего результата, \pm , % |
|----------------------|---------------------------|---|---------------------------------|---------------------------|---|
| Ягоды винограда | 0,01 | 0,01—0,1 | 79,6 | 6,7 | 5,6 |
| Сок винограда | 0,01 | 0,01—0,1 | 86,2 | 4,6 | 3,8 |
| Зеленая масса рапса | 0,01 | 0,01—0,1 | 82,6 | 7,8 | 5,9 |
| Семена рапса | 0,01 | 0,01—0,1 | 80,4 | 6,6 | 5,5 |
| Масло рапса | 0,01 | 0,01—0,1 | 78,6 | 6,7 | 5,6 |

2. Метод измерения

Методика основана на определении тиаклоприда методом ВЭЖХ с использованием УФ-детектора после его экстракции смесью ацетона и воды и очисткой проб перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на концентрирующем патроне, заполненном силикагелем.

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

Избирательность метода обеспечивается сочетанием условий подготовки проб и хроматографирования.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

| | |
|--|-------------------------|
| Жидкостный хроматограф «Alliance» фирмы «Waters» с УФ-детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки | |
| Весы аналитические ВЛА-200 | ГОСТ 24104—01 |
| Весы технические ВЛКТ-500 | ГОСТ 24104—01 |
| Колбы мерные на 10, 100 и 1 000 см ³ | ГОСТ 23932—90 |
| Микродозаторы Ленпипет переменного объема от 200 до 1 000 мм ³ и от 1 до 5 см ³ | ТУ 9452-002-33189998—02 |
| Пипетки градуированные | ГОСТ 29227—91 |
| Цилиндры мерные на 50 и 100 см ³ | ГОСТ 23932—90 |

Примечание. Допускается использование средств измерения иных производителей с аналогичными характеристиками.

3.2. Реактивы

| | |
|--|---|
| Тиаклоприд с содержанием основного вещества 99,7 % (Cheminova A/S) | |
| Ацетонитрил для ВЭЖХ, «В-230НМ» или хч | ТУ 6-09-3534—87 |
| Ацетон, ОП-2 ОСЧ 9-5 | ТУ 2633-039-4449317 |
| Вода бидистиллированная, деионизированная | ГОСТ 6709—79 |
| Гексан, хч | ТУ 2631-003-05807999—98 |
| Метилен хлористый, хч | ТУ 2631-019-44493179—98 с изм. 1, 2, 3 |
| Натрий гидроокись, хч | ГОСТ 4238—77 |
| Сульфат натрия безводный, хч | ГОСТ 4166—76 |
| Хлорид натрия, чда | ГОСТ 4233—77 |
| Этилацетат, хч, ОКП 26 3471 5023 09 | ГОСТ 22300—76 |

Примечание. Допускается использование реактивов квалификацией не ниже указанной.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

| | |
|--|----------------|
| Аналитическая колонка SunFire C18 (250 × 4,6) мм, 5 мкм (Waters) | |
| Баня ультразвуковая «Серьга» | ТУ 3.836.008 |
| Бидистиллятор | |
| Воронка Бюхнера | ГОСТ 0147 |
| Воронки делительные ВД-3-250 и 500 | ГОСТ 8613—75 |
| Воронки лабораторные В-75-110 | ГОСТ 25336—82 |
| Колба Бунзена | ГОСТ 5614—75 |
| Ротационный вакуумный испаритель фирмы VÜSNI, мод. R 205 | |
| Фильтры бумажные «красная лента» | ТУ 6.091678—86 |
| Патроны, заполненные силикагелем 60 (Merck) 0,5 г | |
| Насос водоструйный | ГОСТ 10696—75 |
| Аллонж прямой с отводом для вакуума (для работы с концентрирующими патронами) | |
| Шприц медицинский с разъемом Льюера | ГОСТ 22090 |

Примечание. Допускается использование вспомогательного оборудования иных производителей с аналогичными техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При проведении работы необходимо соблюдать требования техники безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами (ГОСТ 12.1.005, ГОСТ 12.1.007). Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа и работе с электроустановками соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

4.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 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».

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист-химик, имеющий опыт работы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, ознакомленный с руководством по эксплуатации хроматографа, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений выполняют следующие условия:

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

7. Подготовка к определению

7.1. Кондиционирование колонки

Перед началом анализа колонку (SunFire C18) кондиционируют в потоке подвижной фазы ($1 \text{ см}^3/\text{мин}$) до стабилизации нулевой линии.

7.2. Приготовление растворов

7.2.1. Приготовление 0,005 %-го раствора ортофосфорной кислоты: в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают ($0,5 \pm 0,01$) г 98 %-й ортофосфорной кислоты, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки. Перемешивают.

7.2.2. Приготовление 2 М раствора хлорида натрия: в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают 117 г хлорида натрия. Растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки. Перемешивают.

7.2.3. Приготовление 0,01 М раствора гидроксида натрия: в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают 0,4 г гидроксида натрия. Растворяют в $0,5 \text{ дм}^3$ бидистиллированной воды и доводят объем до метки. Перемешивают.

7.2.4. Для приготовления подвижной фазы: смешивают ацетонитрил и 0,005 М раствор ортофосфорной кислоты в соотношении 30 : 70 по объему, используя мерные цилиндры.

7.2.5. Приготовление элюентов для твердофазной экстракции.

Элюент 1. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 25 см^3 гексана и доводят объем до метки этилацетатом. Перемешивают. Элюент хранят в вытяжном шкафу и используют свежеприготовленным.

Элюент 2. В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ гексана и доводят объем до метки этилацетатом. Перемешивают. Элюент хранят в вытяжном шкафу и используют свежеприготовленным.

7.3. Приготовление основного и градуировочных растворов

7.3.1. Основной раствор с концентрацией 0,5 мг/см³: точную навеску тиаклоприда (50 ± 0,5) мг помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки тем же растворителем.

Градуировочные растворы тиаклоприда с концентрациями 0,1; 0,2; 0,5; 0,75 и 1,0 мкг/см³ готовят методом последовательного разбавления по объему основного раствора подвижной фазы.

7.3.2. Раствор № 1 с концентрацией тиаклоприда 1,0 мкг/см³: в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 0,2 см³ основного раствора и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.3. Раствор № 2 с концентрацией тиаклоприда 0,75 мкг/см³: в мерную колбу вместимостью 10 см³ вносят 7,5 см³ раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.4. Раствор № 3 с концентрацией тиаклоприда 0,5 мкг/см³: в мерную колбу вместимостью 10 см³ вносят 5,0 см³ раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.5. Раствор № 4 с концентрацией тиаклоприда 0,2 мкг/см³: в мерную колбу вместимостью 10 см³ вносят 2,0 см³ раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

7.3.6. Раствор № 5 с концентрацией тиаклоприда 0,1 мкг/см³: в мерную колбу вместимостью 10 см³ вносят 1,0 см³ раствора № 1 и доводят объем до метки подвижной фазой.

Основной раствор можно хранить в холодильнике при температуре 0—4 °С в течение месяца, градуировочные растворы – в течение недели.

При изучении полноты определения тиаклоприда в ягодах и соке винограда, зеленой массе, семенах и масле рапса используют ацетонитрильные растворы тиаклоприда. Растворы с концентрациями 1,0 и 10,0 мкг/см³ готовят из основного раствора с концентрацией 0,5 мг/см³ методом последовательного разбавления по объему ацетонитрилом.

7.4. Построение градуировочного графика

Для установления градуировочной характеристики (площадь пика – концентрация тиаклоприда в растворе) в хроматограф вводят по 20 мм³ градуировочных растворов (не менее 3 параллельных измерений для каждой концентрации, не менее 4 точек по диапазону измеряемых кон-

центраций). Затем измеряют площади пиков и строят график зависимости среднего значения площади пика от концентрации тиаклоприда в градуировочном растворе.

Методом наименьших квадратов рассчитывают градуировочный коэффициент (K) в уравнении линейной регрессии:

$$C = K S, \text{ где}$$

S – площадь пика градуировочного раствора.

Градуировку признают удовлетворительной, если значение коэффициента линейной корреляции оказывается не ниже 0,99.

Градуировочную характеристику необходимо проверять при замене реактивов, хроматографической колонки или элементов хроматографической системы, а также при отрицательном результате контроля градуировочного коэффициента.

Градуировочную зависимость признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$\frac{|C - C_k|}{C} \cdot 100 \leq \lambda_{\text{эфид.}}, \text{ где}$$

C – аттестованное значение массовой концентрации тиаклоприда в градуировочном растворе;

C_k – результат контрольного измерения массовой концентрации тиаклоприда в градуировочном растворе;

$\lambda_{\text{контр.}}$ – норматив контроля градуировочного коэффициента, % ($\lambda_{\text{контр.}} = 10\%$ при $P = 0,95$).

7.5. Подготовка концентрирующих патронов Силикагель 60

Непосредственно перед употреблением через патрон пропускают 2 см^3 элюата 1.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.1979 № 2051—79), а также в соответствии с ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приёмки и методы отбора проб».

Отбор проб винограда производят в соответствии с ГОСТ 25896—83 «Виноград свежий столовый. Технические условия». Пробы ягод винограда хранят до анализа в морозильной камере при температуре не

выше $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 месяцев. Пробы виноградного сока хранят в холодильнике при температуре $0\text{--}4\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение недели.

Для исследовательских целей допускается получение в лаборатории масла из проб измельченных семян рапса методом экстракции органическим растворителем при температуре не выше $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пробы масла хранят в холодильнике при $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ в закрытой стеклянной таре не более 30 суток.

9. Проведение определения

9.1. Определение тиаклоприда в соке винограда

На воронке Бюхнера фильтруют 20 см^3 сока и доводят объем фильтрата до 100 см^3 водой. Полученный раствор помещают в делительную воронку вместимостью 250 см^3 и промывают двумя порциями гексана по 25 см^3 . Органический слой отделяют и отбрасывают. К водному остатку прибавляют 50 см^3 2 М раствора хлорида натрия и экстрагируют тиаклоприд 25 см^3 хлористого метилена, встряхивая воронку в течение 2 мин. Отделяют нижний органический слой и дважды повторяют экстракцию. Объединенный экстракт промывают 20 см^3 0,01 М раствора гидроксида натрия, водный слой отделяют и отбрасывают, а органический пропускают через слой безводного сульфата натрия и упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сухой остаток растворяют в $1,5\text{ см}^3$ этилацетата, прибавляют $0,5\text{ см}^3$ гексана и количественно переносят пробу в подготовленный концентрирующий патрон Силикагель 60. Промывают 8 см^3 элюента 1. Промывку отбрасывают. Тиаклоприд элюируют 10 см^3 элюента 2. Элюат упаривают досуха на вакуумном ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 подвижной фазы и 20 мм^3 полученного раствора вводят в хроматограф.

9.2. Определение тиаклоприда в ягодах винограда

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 20 г измельченных ягод, прибавляют 10 см^3 воды, 40 см^3 ацетона и экстрагируют в течение 10 мин в ультразвуковой бане. Суспензию фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр «красная лента». Экстракцию повторяют. Объединенный экстракт упаривают на вакуумном ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до полного удаления ацетона. Объем водного остатка доводят водой до 100 см^3 и далее обрабатывают пробу по п. 9.1.

9.3. Определение тиаклоприда в масле рапса

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 20 г масла и прибавляют 80 см³ гексана. Раствор перемешивают и переносят в делительную воронку. Тиаклоприд экстрагируют тремя порциями по 25 см³ смеси ацетонитрил–вода в объемном соотношении 4 : 1. Экстракты (нижний слой) объединяют и промывают в делительной воронке двумя порциями по 25 см³ гексана. Промывку отбрасывают. Водноацетонитрильный раствор упаривают на вакуумном ротационном испарителе при температуре водяной бани 40 °С до полного удаления ацетонитрила. Объем водного остатка доводят водой до 100 см³ и далее пробу обрабатывают по п. 9.1.

9.4. Определение тиаклоприда в зеленой массе и семенах рапса

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 20 г измельченной зеленой массы или семян рапса, прибавляют 10 см³ воды и 40 см³ ацетона и экстрагируют в течение 15 мин при температуре 30 °С. Суспензию фильтруют и повторяют экстракцию. Объединенный экстракт упаривают на вакуумном ротационном испарителе при температуре водяной бани не выше 40 °С до полного удаления ацетона. Объем водного остатка доводят водой до 100 см³ и далее обрабатывают пробу по п. 9.1.

9.5. Условия хроматографирования

Жидкостный хроматограф «Alliance» фирмы Waters с УФ-детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки. Аналитическая колонка SunFire C18 (4,6 × 250) мм, 5 мкм (Waters).

Температура колонки: (30 ± 1) °С.

Подвижная фаза: смесь ацетонитрила и 0,005 М ортофосфорной кислоты в соотношении 30 : 70.

Скорость потока элюента: 1 см³/мин.

Рабочая длина волны УФ-детектора: 245 нм.

Объем вводимой пробы: 20 мм³.

Время удерживания тиаклоприда: (11,0 ± 0,2) мин.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в интервале концентраций 0,2—2,0 мкг/см³.

10. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Содержание тиаклоприда в ягодах и соке винограда, зеленой массе, семенах и масле рапса (X , мг/кг) вычисляют по формуле:

$$\tilde{O} = \frac{S_x \text{ ЧК ЧФ Ч100}}{P \text{ Чф}}, \text{ где}$$

S_x – площадь пика тиаклоприда на хроматограмме испытуемого образца, мм² (AU);

K – градуировочный коэффициент, найденный на стадии построения соответствующей градуировочной зависимости;

V – объём пробы, подготовленной для хроматографического анализа, см³;

P – навеска анализируемого образца, г;

f – полнота извлечения тиаклоприда, приведенная в табл. 2, %.

Содержание остаточных количеств тиаклоприда в образце вычисляют как среднее из двух параллельных определений.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор тиаклоприда с концентрацией 1,0 мкг/см³, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

$$\frac{2 \text{ Ч} \tilde{O}_1 - \tilde{O}_2 \text{ Ч100}}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \leq r, \text{ где} \quad (1)$$

X_1 и X_2 – результаты параллельных определений, мг/кг;

r – значение предела повторяемости ($r = 2,8\sigma_r$).

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

X – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/кг;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

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

*«содержание тиаклоприда в пробах ягод и сока винограда, зеленой массе, семенах и масле рапса менее 0,01 мг/кг»**

* – 0,01 мг/кг – предел обнаружения тиаклоприда в пробах ягод и сока винограда, зеленой массе, семенах и масле рапса.

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 с применением метода добавок.

Величина добавки C_δ должна удовлетворять условию:

$$\tilde{N}_a = D_{\varepsilon, \delta} + D_{\varepsilon, \delta y}, \text{ где}$$

$\pm D_{\varepsilon, \delta}$ ($\pm D_{\varepsilon, \delta y}$) – 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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \tilde{D}}{100}, \text{ где}$$

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

Результат контроля процедуры K_K рассчитывают по формуле:

$$K_K = X' - X - C_\delta, \text{ где}$$

X' , X , C_{δ} – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки, соответственно, мг/кг.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$\hat{E} = \sqrt{D_{\bar{x}, \bar{y}}^2 + D_{\bar{x}, \bar{\delta}}^2}$$

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

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

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 к их устранению.

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

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предел воспроизводимости (R):

$$\frac{2|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{(\bar{O}_1 - \bar{O}_2)} \leq R, \text{ где} \quad (3)$$

X_1 и X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/кг;
 R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций), %.

14. Разработчики

Долженко В. И., Цибульская И. А., Журкович И. К., Луговкина Н. В., Ковров Н. Г. (ГНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений Россельхозакадемии», Санкт-Петербург).