

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств
тефлутрина в воде, почве, сахарной
свекле, капусте, зеленой массе, семенах и
масле кукурузы и подсолнечника методом
газожидкостной хроматографии**

**Методические указания
МУК 4.1.2275—07**

Издание официальное

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств
тефлутрина в воде, почве, сахарной свекле,
капусте, зеленой массе, семенах
и масле кукурузы и подсолнечника
методом газожидкостной хроматографии**

**Методические указания
МУК 4.1.2275-07**

УТВЕРЖДАЮ

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

Г.Г. Онищенко

24 сентября 2007 г.

Дата введения: 10 декабря 2007 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств
тефлутрина в воде, почве, сахарной свекле,
капусте, зеленой массе, семенах
и масле кукурузы и подсолнечника
методом газожидкостной хроматографии**

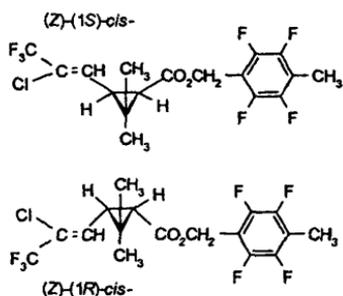
Методические указания

МУК 4.1.2275-07

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения массовой концентрации тефлутрина в воде в диапазоне 0,0005-0,005 мг/дм³, в почве, капусте, масле кукурузы и подсолнечника в диапазоне 0,01-0,1 мг/кг, в ботве сахарной свеклы, зеленой массе подсолнечника и кукурузы в диапазоне 0,05-0,5 мг/кг, в корнеплодах сахарной свеклы, зерне кукурузы и семенах подсолнечника в диапазоне 0,005-0,05 мг/кг.

Название вещества по ИСО: Тефлутрин

Название вещества по ИЮПАК: 2,3,5,6-тетрафтор-4-метилбензил(Z)- (1RS,3RS)-3-(2-хлор-3,3,3-трифторпроп-1-енил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат.



Мол. масса: 418,7

Бесцветное твердое вещество без запаха. Температура плавления: 44,6°C. Давление паров при 20°C: 8,4 мПа. Коэффициент распределения н-октанол/вода: $K_{ow} \log P = 6,4$.

Растворимость (г/дм³) при 20°C: ацетон, гексан, толуол, дихлорметан, этилацетат – более 500, метанол – 263, вода - 0,00002.

Вещество стабильно при хранении на воздухе и не гидролизуется при pH 5-7 и слабо гидролизуется (9,7%) при pH 9 (экспозиция 30 дней).

В биологически активных почвах в аэробных условиях DT₅₀ тефлутрина составляет 24 дня при 20°C и 17 дней при 30°C.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD₅₀) для крыс - 22-35 мг/кг, для мышей – 46-57 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD₅₀) для крыс - 117-316 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC₅₀) для крыс - 50 мг/м³ воздуха.

Тефлутрин вызывает слабое раздражение глаз и кожи кролика. LC₅₀ для рыб 60 – 130 нг/дм³ (96 ч).

Инсектицид нетоксичен для птиц, дафний, земляных червей, почвенных микроорганизмов и умеренно токсичен для пчел.

Гигиенические нормативы для тефлутрина в России:

ПДК в почве – 0,14 мг/кг; ПДК в воде водоемов – 0,02 мг/дм³; МДУ в сахарной свекле, семенах и масле кукурузы и подсолнечника – 0,05 мг/кг.

Область применения

Тефлутрин – инсектицид контактного и кишечного действия из группы синтетических пиретроидов. Он эффективно подавляет развитие комплекса почвенных вредителей (особенно из отрядов жесткокрылых, двукрылых и чешуекрылых) таких культур, как кукуруза, сахарная свекла, яровая пшеница, подсолнечник при норме расхода при почвен-

ном внесении 12–150 г/га, при протравливании семян 20–40 г/100 кг семян.

Проходит испытания в России и странах СНГ в качестве инсектицида для применения в посевах кукурузы, подсолнечника, сахарной свеклы, в посадках картофеля и капусты путём предпосевного протравливания семян или почвенного внесения.

1. Метрологические характеристики метода

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

Таблица 1

| Анализируемый объект | Диапазон определяемых концентраций, мг/дм ³ , мг/кг | Показатель точности (граница относительной погрешности) $\pm\delta$, % | Стандартное отклонение повторяемости σ , % | Предел повторяемости r , % | Предел воспроизводимости R , % |
|------------------------------|--|---|---|------------------------------|----------------------------------|
| Вода | менее 0,001 | 150 | 3,1 | 8,7 | 13,4 |
| Почва | от 0,01 до 0,1 вкл. | 50 | 3,7 | 10,4 | 16,0 |
| Кукуруза (зеленая масса) | от 0,05 до 0,1 | 50 | 2,9 | 8,1 | 12,6 |
| Кукуруза (зерно) | от 0,005 до 0,01 вкл. | 100 | 3,4 | 9,5 | 14,6 |
| | более 0,01 до 0,05 вкл. | 50 | 2,5 | 7,0 | 10,8 |
| Кукуруза (масло) | от 0,01 до 0,1 вкл. | 50 | 3,2 | 9,0 | 14,0 |
| Свекла сахарная (ботва) | от 0,05 до 0,1 вкл. | 50 | 3,3 | 9,2 | 14,5 |
| Свекла сахарная (корнеплоды) | от 0,005 до 0,01 вкл. | 100 | 2,6 | 7,3 | 11,2 |
| | более 0,01 до 0,05 вкл. | 50 | 2,4 | 6,7 | 10,5 |
| Подсолнечник (зеленая масса) | от 0,05 до 0,1 вкл. | 50 | 3,8 | 10,6 | 16,1 |
| Подсолнечник (семена) | от 0,005 до 0,01 вкл. | 100 | 2,9 | 8,1 | 12,6 |
| | более 0,01 до 0,05 вкл. | 50 | 2,3 | 6,4 | 10,0 |
| Подсолнечник (масло) | от 0,01 до 0,1 вкл. | 50 | 3,1 | 8,7 | 13,6 |
| Капуста | от 0,01 до 0,1 вкл. | 50 | 3,0 | 8,4 | 13,2 |

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для полного диапазона концентраций ($n=20$) приведены в таблице 2.

Таблица 2

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

| Анализируемый объект | Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$ | | | | |
|------------------------------|--|---|---------------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| | Предел обнаружения, мг/дм ³ мг/кг | Диапазон определяемых концентраций, мг/дм ³ мг/кг | Среднее значение определения, % | Стандартное отклонение, S, % | Доверительный интервал среднего, % |
| Вода | 0,0005 | 0,0005-0,005 | 90,4 | 3,6 | ±3,3 |
| Почва | 0,01 | 0,01 – 0,1 | 87,0 | 4,6 | ±4,3 |
| Кукуруза (зеленая масса) | 0,05 | 0,05-0,5 | 86,5 | 4,2 | ±4,2 |
| Кукуруза (зерно) | 0,005 | 0,005-0,05 | 87,3 | 3,4 | ±3,2 |
| Кукуруза (масло) | 0,01 | 0,01-0,1 | 83,5 | 3,3 | ±3,1 |
| Свекла сахарная (ботва) | 0,05 | 0,05-0,5 | 85,1 | 3,9 | ±4,0 |
| Свекла сахарная (корнеплоды) | 0,005 | 0,005-0,05 | 85,7 | 3,2 | ±3,0 |
| Подсолнечник (зеленая масса) | 0,05 | 0,05-0,5 | 86,6 | 4,8 | ±4,9 |
| Подсолнечник (семена) | 0,005 | 0,005-0,05 | 85,9 | 4,0 | ±3,7 |
| Подсолнечник (масло) | 0,01 | 0,01-0,1 | 85,1 | 3,1 | ±2,9 |
| Капуста | 0,01 | 0,01-0,1 | 86,9 | 3,9 | ±3,6 |

2. Метод измерений

Методика основана на определении вещества с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электрозахватным детектором (ЭЗД). Контроль тефлутрина в матрицах осуществляется по содержанию вещества после экстракции из воды гексаном, из почвы, ботвы и корнеплодов сахарной свеклы, кочанов капусты, зелёной массы и семян кукурузы и подсолнечника водным ацетоном, а из масла метанолом, очистки экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей, а также на колонках с силикагелем и оксидом алюминия.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

| | |
|---|-----------------------------|
| Газовый хроматограф «Кристалл 2000М» с ЭЗД (СКБ «Хроматэк», Россия) | Номер Госреестра № 14516-95 |
| Весы аналитические ВЛА-200 | ГОСТ 24104 |
| Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности +/- 0,038 г | ГОСТ 7328 |
| Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-1000-2 | ГОСТ 1770 |
| Меры массы | ГОСТ 7328 |
| Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 см ³ | ГОСТ 29227 |
| Пробирки градуированные с шлифованной пробкой вместимостью 5 и 10 см ³ | ГОСТ 1770 |
| Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 250, 500 и 1000 см ³ | ГОСТ 1770 |

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

| | |
|--|--------------|
| Тетрафторэтан, аналитический стандарт с содержанием д.в. 99,3% (Сингента, Швейцария) | |
| Ацетон, чда | ГОСТ 2603 |
| Вода бидистиллированная | ГОСТ 6702 |
| н-Гексан, хч | ТУ 6-09-3375 |
| Метиловый спирт (метанол), хч | ГОСТ 6995 |
| Натрий сернокислый, безводный, хч | ГОСТ 4166-76 |
| Натрий хлористый, хч | ГОСТ 4233-77 |
| Эфир диэтиловый медицинский | ГОСТ 6265 |

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

| | |
|---|--------------|
| Азот газообразный (баллон), осч. | ГОСТ 9293 |
| Аппарат для встряхивания типа АБУ-6с | ТУ 64-1-2851 |
| Ванна ультразвуковая, модель D-50, фирма Branson Instr. Co. (США) | |
| Воронка Бюхнера | ГОСТ 0147 |
| Воронки делительные вместимостью 100 и 250 см ³ | ГОСТ 25336 |
| Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм | ГОСТ 25336 |
| Гомогенизатор | МРТУ 42-1505 |

МУК 4.1.2275-07

| | |
|---|-------------------|
| Дефлегматор слочный | ГОСТ 9737 |
| Колба Бунзена | ГОСТ 5614 |
| Колбы плоскодонные вместимостью 250 см ³ | ГОСТ 9737 |
| Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 100 см ³ | ГОСТ 9737 |
| Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 25 см, внутренним диаметром 8-10 мм | ГОСТ 9737 |
| Мельница электрическая лабораторная | ТУ 46-22-236 |
| Насос водоструйный вакуумный | ГОСТ 10699 |
| Оксид алюминия основной (Вельм, Германия) | |
| I степени активности для колоночной хроматографии | |
| Силикагель (0,063-0,2 мм) для адсорбционной хроматографии (Мерк, Германия) I степени активности | |
| Стаканы химические вместимостью 100 и 500 см ³ | ГОСТ 25336 |
| Стекловата | |
| Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М2 или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi (Швейцария) | ТУ 25-1173.102-84 |
| Установка для перегонки растворителей | |
| Фильтры бумажные «красная лента» | ТУ 6-09-2678-77 |
| Холодильник водяной обратный | ГОСТ 9737 |
| Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 2 м, внутренним диаметром 2 мм, содержащая Хромосорб W/HP (0,12-0,15 мм) с 3% SE-30 | |
| Центрифуга Т-23 (Janetzki, Германия) или аналогичная | |
| Шприц для ввода образцов в газовый хроматограф вместимостью 10 мм ³ | ТУ 64-1-2850 |

Допускается применение другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

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

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

5. Требования к квалификации операторов

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

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

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20+5)^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности не более 80%.
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка колонок с силикагелем и оксидом алюминия.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Очистка *n*-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до прекращения ее окрашивания в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.1.2. Очистка диэтилового эфира

Растворитель предварительно встряхивают со свежеприготовленным раствором железного купороса, а затем последовательно промывают 0,5%-ным раствором перманганата калия, 5%-ным раствором гидроксида натрия и водой, после чего сушат над хлористым кальцием и перегоняют.

7.2. Подготовка колонок с силикагелем и оксидом алюминия для очистки экстракта

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 8-10 мм уплотняют тампоном из стекловаты, медленно выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 3 г силикагеля в

15 см³ смеси гексана и диэтилового эфира (85:15, по объему) или суспензию 5 г оксида алюминия основного в 20 см³ гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия высотой 1 см. Колонки промывают 15 см³ гексана со скоростью 1-2 капли в сек., после чего они готовы к работе.

7.3. Проверка хроматографического поведения тефлутрина на колонках с силикагелем и оксидом алюминия

В круглодонную колбу вместимостью 10 см³ помещают 0,5 см³ градуировочного раствора №1 тефлутрина с концентрацией 1 мкг/см³ в гексане (п. 7.5.2), отдувают растворитель током азота, остаток растворяют в 3 см³ гексана, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонки с силикагелем и оксидом алюминия, подготовленные по п. 7.2. Колонки промывают 30 см³ гексана со скоростью 1-2 капли в сек, который отбрасывают. Затем колонку с силикагелем промывают 25 см³ смеси гексан-диэтиловый эфир (85:15, по объему), а колонку с оксидом алюминия 25 см³ смеси гексан-диэтиловый эфир (80:20, по объему). Фракционно (по 5 см³) отбирают элюат, упаривают, остатки растворяют в 1 см³ гексана и анализируют на содержание тефлутрина по п. 9.5.

7.4. Подготовка и кондиционирование хроматографической колонки

Засыпают готовую насадку (3% SE-30 на Хромосорбе W/HP) в стеклянную колонку и уплотняют под вакуумом. Колонку устанавливают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют при температуре 250°С и скорости газа-носителя 2,5 см³/мин в течение 8-10 часов.

7.5. Приготовление градуировочных растворов

7.5.1. Исходный раствор тефлутрина для градуировки (концентрация 100 мкг/см³)

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,010 г тефлутрина, растворяют в 40-50 см³ гексана, доводят гексаном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре не выше -18°С в течение 3-х месяцев.

7.5.2. Раствор тефлутрина №1 для градуировки
(концентрация 1 мкг/см³)

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1 см³ исходного раствора тефлутрина с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.5.1), разбавляют гексаном до метки. Этот раствор используют для приготовления рабочих градуировочных растворов №№ 2-5.

При оценке полноты извлечения тефлутрина для внесения в образцы используют ацетоновые растворы с концентрацией 1 мкг/см³. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1 см³ исходного раствора тефлутрина с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.5.1), разбавляют ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Градуировочный раствор № 1 хранят в морозильной камере при температуре не выше -18°C в течение месяца.

7.5.3. Рабочие растворы №№ 2-5 тефлутрина для градуировки
(концентрация 0.005 – 0.05 мкг/см³)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 0,5, 1,0, 2,5 и 5,0 см³ градуировочного раствора № 1 тефлутрина с концентрацией 1 мкг/см³ (п. 7.5.2), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2-5 с концентрацией тефлутрина 0,005, 0,01, 0,025 и 0,05 мкг/см³, соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед употреблением.

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ*с) от концентрации тефлутрина в растворе (мкг/см³), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки.

В инжектор хроматографа вводят по 2 мм³ каждого градуировочного раствора (п. 7.5.3) и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микрочислеств пестицидов» (№ 2051-79 от 21.08.79) и правилами, определенными ГОСТами Р 51592-2000 “Вода. Общие требования к отбору проб”, 1743.01-83 “Почвы. Общие требования к отбору проб”, 26950-89 “Поч-

вы. Отбор проб”, 17421-82 “Свекла сахарная для промышленной переработки. Требования при заготовках”, Р 50436-92 “Зерновые. Отбор проб зерна”, 10852-86 “Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб”, 26768-85 «Капуста белокочанная свежая. Технические условия» и 1724-85 «Капуста белокочанная. Технические условия».

Пробы воды анализируют в день отбора или замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильной камере при температуре –18°С не более 2-х недель.

Образцы почвы подсушивают на воздухе в темноте, помещают в герметичную полиэтиленовую тару и хранят в холодильнике при температуре 4-6°С не более 4-х недель. Для длительного хранения образцы почвы замораживают и хранят при температуре –18°С.

Пробы зеленой массы кукурузы и подсолнечника, кочанов капусты, ботвы и корнеплодов сахарной свеклы хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике не более 1 дня; для длительного хранения пробы замораживают и хранят при –18°С.

Пробы зерна и семян высушивают до стандартной влажности и хранят в холодильнике при температуре 4°С.

Масло хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре 4-6°С.

Перед анализом образцы воды фильтруют через неплотный бумажный фильтр, образцы почвы просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм, зерно и семена размалывают на мельнице, а зеленую массу измельчают ножом.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция тефлутрина

9.1.1. Вода. Образец отфильтрованной воды объемом 100 см³ помещают в делительную воронку вместимостью 250 см³. В воронку вносят 20 см³ гексана, интенсивно встряхивают воронку в течение 2-х минут. После полного разделения фаз верхний органический слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажной фильтре в конусной воронке, в круглодонную колбу вместимостью 100 см³. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя по 20 см³ гексана. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха при температуре не выше 25°С. Остаток в колбе растворяют в 1 см³ гексана, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин., и анализируют на содержание тефлутрина по п. 9.5.

9.1.2. Почва. Образец воздушно-сухой почвы массой 20 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 см³, добавляют 100 см³ смеси ацетон-вода (80:20, по объему) и помещают на ультразвуковую баню на 5 минут.

Раствор (с осадком почвы) фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу вместимостью 250 см³. Осадок на фильтре промывают 50 см³ смеси ацетон-вода (80:20, по объему). Экстракт и промывную жидкость, объединенные в мерном цилиндре, перемешивают, измеряют объем раствора, 1/10 его часть (эквивалентную 2 г образца) переносят в круглодонную колбу. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.

9.1.3. Зерно, семена. Образец размолотого зерна или семян массой 10 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 см³, добавляют 70 см³ смеси ацетон-вода (80:20, по объему) и помещают на встряхиватель на 40 минут.

Раствор (с осадком) фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу вместимостью 250 см³. Осадок на фильтре промывают 35 см³ смеси ацетон-вода (80:20, по объему). Экстракт и промывную жидкость, объединенные в мерном цилиндре, перемешивают, измеряют объем раствора, 1/5 его часть (эквивалентную 2 г образца) переносят в круглодонную колбу. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.

9.1.4. Зеленая масса, ботва, корнеплоды, кочаны. Образец растительного материала массой 20 г помещают в стакан гомогенизатора вместимостью 500 см³, добавляют 100 см³ смеси ацетон-вода (80:20, по объему) и гомогенизируют 3 мин. при 10000 об/мин. Гомогенат фильтруют под вакуумом на воронке Бюхнера через бумажный фильтр в колбу вместимостью 250 см³. Осадок на фильтре промывают 50 см³ смеси ацетон-вода (80:20, по объему). Экстракт и промывную жидкость, объединенные в мерном цилиндре, перемешивают, измеряют объем раствора, 1/10 его часть (эквивалентную 2 г образца) переносят в круглодонную колбу. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.2.

9.1.5. Масло. Образец масла массой 5 г вносят в делительную воронку вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ гексана, перемешивают. В воронку вносят 40 см³ метанола, интенсивно встряхивают воронку в течение 3-х мин. После полного разделения фаз верхний метанольный слой отделяют и собирают в мерный цилиндр вместимостью 250 см³. Операцию экстракции масляной фазы повторяют еще дважды, используя по 30 см³ метанола. Измеряют объем объединенной метанольной

фазы и последнюю центрифугируют 5 мин. при 6000 г. Из надосадочной части отбирают 1/5 объема метанольной фазы (эквивалентна 1 г образца) и переносят в круглодонную колбу. Экстракт в круглодонной колбе упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 25°C. Далее проводят очистку экстракта по п. 9.4.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Экстракт, полученный по пп. 9.1.2, 9.1.3 и 9.1.4 и помещенный в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка (2-3 см³) при температуре не выше 25°C, внимательно следя за процессом и не допуская переброса жидкости при вспенивании. К водному остатку прибавляют 10 см³ бидистиллированной воды, 10 см³ насыщенного раствора хлорида натрия, перемешивают и переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³. В воронку вносят 10 см³ гексана, интенсивно встряхивают воронку в течение 2-х мин. После разделения фаз верхний органический слой отделяют, фильтруют через слой безводного сульфата натрия в круглодонную колбу вместимостью 100 см³. Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя по 10 см³ гексана. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха при температуре не выше 25°C и подвергают дополнительной очистке на колонке с силикагелем по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

Сухой остаток в круглодонной колбе, полученный по п. 9.2, растворяют при помощи ультразвуковой ванны в 4 см³ гексана и 2 см³ полученного раствора наносят на колонку с силикагелем, подготовленную по п. 7.2. Колонку промывают 25 см³ гексана со скоростью 1-2 капли в секунду, который отбрасывают. Тефлутрин элюируют с колонки 15 см³ смеси гексан-диэтиловый эфир (85:15, по объему), собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу. Раствор упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре не выше 25°C. Сухой остаток экстрактов корнеплодов свеклы, семян подсолнечника и кукурузы растворяют при помощи ультразвуковой ванны в 1 см³ гексана, экстрактов почвы и капусты в 2 см³, ботвы и зеленой массы в 10 см³ гексана и анализируют на содержание тефлутрина по п. 9.5.

9.4. Очистка экстракта на колонке с оксидом алюминия

Сухой остаток в круглодонной колбе, полученный по п. 9.1.5, растворяют в 3 см³ гексана, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносят на колонку с оксидом алюминия, подготовленную по п. 7.2. Колбу обмывают дважды порциями по 3 см³ гексана, которые также наносят на колонку. Колонку промывают 25 см³ гексана со скоростью 1-2 капли в сек., который отбрасывают. Тефлутрин элюируют с колонки 15 мл смеси гексан-диэтиловый эфир (80:20, по объему), собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу. Раствор упаривают досуха на роторном испарителе при температуре не выше 25°C. Остаток в колбе растворяют в 2 см³ гексана, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, и анализируют на содержание тефлутрина по п. 9.5.

9.5. Условия хроматографирования

9.5.1. Метод ГЖХ с насадочной колонкой

Газовый хроматограф "Кристалл 2000 М" с электрозахватным детектором с пределом детектирования по линдану не выше $8,2 \times 10^{-15}$ г/см³

Колонка хроматографическая, стеклянная, 2000x2 мм, неподвижная фаза - 3% SE-30 на Хромосорбе W/HP (0,12–0,15 мм)

Температура испарителя - 200°C, термостата колонки - 170°C, детектора -300°C

Скорость потока газа-носителя (азот) - 30 см³/мин

Объем вводимой пробы - 2 мм³

Время удерживания тефлутрина - 2 мин 55 с – 2 мин 58 с.

Предел детектирования - 0,01 нг

Линейный диапазон детектирования: 0,01–0,2 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 0,05 мкг/см³, разбавляют гексаном.

9.5.2. Метод ГЖХ с капиллярной колонкой

Газовый хроматограф "Кристалл 2000 М" с электрозахватным детектором с пределом детектирования по линдану не выше $8,2 \times 10^{-13}$ г/см³

Колонка капиллярная кварцевая ZB-1, длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина плёнки 0,5 мкм, неподвижная фаза SE-30, фирма Phenomenex (США)

Температура термостата испарителя - 200°C, детектора -300°C, термостата колонки (программа: 120°C – 2 мин.; 15°/мин до 175°C, выдержка – 10 мин.)

Газовый режим: газ-носитель – азот, расход – 4,0 см³/мин

Деление потока: без деления

Объем вводимой пробы - 1 мм³

Время удерживания тефлутрина – 13 мин 05 с.

Предел детектирования - 0,005 нг

Линейный диапазон детектирования: 0,005–0,1 нг

10. Обработка результатов анализа

Содержание тефлутрина рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{N_1 \times A \times V}{N_0 \times m}, \text{ где}$$

X - содержание тефлутрина в пробе, мг/дм³, мг/кг;

N₁ - площадь пика образца, мВ*с;

N₀ - площадь пика стандарта, мВ*с;

A - концентрация стандартного раствора тефлутрина, мкг/см³;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

m - масса анализируемой части образца (см³, г) /для воды – 200 см³, для почвы, зелёной массы, семян, зерна и масла - 1 г./

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

где X₁, X₂- результаты параллельных определений, мг/кг;

r- значение предела повторяемости (таблица 1), при этом r = 2.8σ.

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

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

«содержание вещества в пробе «менее нижней границы определения»

*< 0,0005 мг/дм³ для воды, < 0,005** мг/кг для корнеплодов сахарной свеклы, зерна кукурузы и семян подсолнечника, < 0,01 мг/кг*** для почвы, капусты, масла кукурузы и подсолнечника, < 0,05**** мг/кг для ботвы свеклы, зеленой массы кукурузы и подсолнечника.*

** 0,0005 мг/кг - предел обнаружения для воды.*

*** 0,005 мг/кг - предел обнаружения для корнеплодов сахарной свеклы, зерна кукурузы и семян подсолнечника*

**** 0,01 мг/кг - предел обнаружения для почвы, капусты, масла кукурузы и подсолнечника.*

***** 0,05 мг/кг - предел обнаружения для ботвы свеклы, зеленой массы кукурузы и подсолнечника.*

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_0 должна удовлетворять условию:

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

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

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

Δ - граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Результат контроля процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \overline{X'} - \overline{X} - C_0, \text{ где}$$

$\overline{X'}$, \overline{X} , C_0 - 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

$$K = \sqrt{\Delta^2_{\overline{X'}} + \Delta^2_{\overline{X}}}$$

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)

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

где X_1 , X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/кг;
 R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица 1), %.