

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**

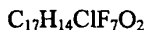
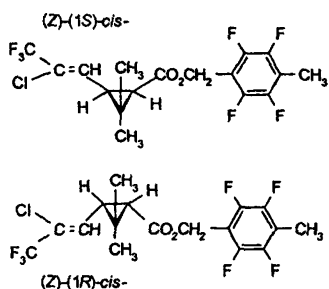
Методические указания

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	$\pm 3,3$
Почва	0,01	0,01 – 0,1	87,0	4,6	$\pm 4,3$
Кукуруза (зеленая масса)	0,05	0,05-0,5	86,5	4,2	$\pm 4,2$
Кукуруза (зерно)	0,005	0,005-0,05	87,3	3,4	$\pm 3,2$
Кукуруза (масло)	0,01	0,01-0,1	83,5	3,3	$\pm 3,1$
Свекла сахарная (ботва)	0,05	0,05-0,5	85,1	3,9	$\pm 4,0$
Свекла сахарная (корнеплоды)	0,005	0,005-0,05	85,7	3,2	$\pm 3,0$
Подсолнечник (зеленая масса)	0,05	0,05-0,5	86,6	4,8	$\pm 4,9$
Подсолнечник (семена)	0,005	0,005-0,05	85,9	4,0	$\pm 3,7$
Подсолнечник (масло)	0,01	0,01-0,1	85,1	3,1	$\pm 2,9$
Капуста	0,01	0,01-0,1	86,9	3,9	$\pm 3,6$

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

Тетрагидрофуран, 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°C не более 2-х недель.

Образцы почвы подсушивают на воздухе в темноте, помещают в герметичную полиэтиленовую тару и хранят в холодильнике при температуре $4-6^{\circ}\text{C}$ не более 4-х недель. Для длительного хранения образцы почвы замораживают и хранят при температуре -18°C .

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°C .

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

Масло хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при температуре $4-6^{\circ}\text{C}$.

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 тefлутрина

9.1.1. Вода. Образец отфильтрованной воды объемом 100 см^3 помещают в делительную воронку вместимостью 250 см^3 . В воронку вносят 20 см^3 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 см^3 . Операцию экстракции водной фазы повторяют еще дважды, используя по 20 см^3 гексана. Объединенную органическую фазу, пропущенную через слой сульфата натрия, упаривают досуха при температуре не выше 25°C . Остаток в колбе растворяют в 1 см^3 гексана, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин., и анализируют на содержание тefлутрина 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:

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

\bar{X}' , \bar{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

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

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), %.