

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств
циантринилипрола в плодах огурца,
корнеплодах моркови, зеленой массе,
зерне и масле кукурузы, в семенах и
масле подсолнечника и рапса
методом высокоэффективной
жидкостной хроматографии**

**Методические указания
МУК 4.1.3366—16**

Издание официальное

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств
циантранилипрола в плодах огурца,
корнеплодах моркови, зеленой массе,
зерне и масле кукурузы, в семенах и
масле подсолнечника и рапса
методом высокоэффективной
жидкостной хроматографии**

**Методические указания
МУК 4.1.3366—16**

ББК 51.23

О-62

О-62 **Определение остаточных количеств циантранилипрола в плодах огурца, корнеплодах моркови, зеленой массе, зерне и масле кукурузы, в семенах и масле подсолнечника и рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.**—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017.—26 с.

ISBN 978—5—7508—1536—4

1. Разработаны «Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов» Минсельхоза России (В. А. Калинин, Е. В. Довгилевич, А. В. Довгилевич, Н. В. Устименко, Е. Н. Тестова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 20 мая 2016 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 5 июля 2016 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

ISBN 978—5—7508—1536—4

© Роспотребнадзор, 2017

© Федеральный центр гигиены и
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017

УТВЕРЖДАЮ

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

А. Ю. Попова

5 июля 2016 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств циантранилипрола
в плодах огурца, корнеплодах моркови, зеленой массе,
зерне и масле кукурузы, в семенах и
масле подсолнечника и рапса методом
высокоэффективной жидкостной хроматографии**

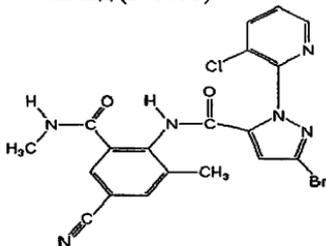
**Методические указания
МУК 4.1.3366—16**

Свидетельство о метрологической аттестации РОСС RU.0001.310430/
0216.16.10.14 от 16.10.2014.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения уровня остаточных количеств циантранилипрола в плодах огурца и корнеплодах моркови в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг, в зеленой массе кукурузы в диапазоне 0,1—1,0 мг/кг, в зерне и масле кукурузы в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг, в семенах и масле подсолнечника и рапса в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг. Методические указания носят рекомендательный характер.

Циантранилипрол

3-бromo-1-(3-хлоро-2-пиридил)-4'-циано-2'-метил-6'-(метилкарбо-
моил)пиазол-5-карбоканилид (IUPAC)



Эмпирическая формула: $C_{19}H_{14}BrClN_6O_2$.

Молекулярная масса: 473,72.

Агрегатное состояние: порошок.

Цвет, запах: белое кристаллическое вещество без запаха.

Давление паров: $5,13 \times 10^{-15}$ Па (при 20 °С).

Коэффициент распределения октанол–вода (20 °С): $K_{ow} \log P = 1,97$ (при pH 4); 2,02 (при pH 7) и 1,74 (при pH 9).

Температура плавления: 224 °С.

Растворимость в воде (mg/dm^3 , 20 °С): 17,43 при pH 4; 12,33 при pH 7 и 5,94 при pH 9.

Растворимость в органических растворителях ($г/дм^3$, 20 °С): ацетон – 6,54; ацетонитрил – 2,45; н-гексан – $6,7 \times 10^{-5}$; дихлорметан – 5,05; метанол – 4,73; н-октанол – 0,79; этилацетат – 1,96.

В водных растворах период полураспада циантрилипрола (DT_{50}) при 25 °С составляет 212 дней (pH 4), 30,3 дня (pH 7) и 0,85 дня (pH 9).

Краткая токсикологическая характеристика. Циантрилипрол относится к мало опасным веществам по острой пероральной (LD_{50} для крыс и мышей составляет более 5 000 мг/кг) и дермальной (LD_{50} для крыс и мышей составляет более 2 000 мг/кг) токсичности, но к умеренно опасным по ингаляционной токсичности (LK_{50} для крыс (4 часа) – более 5 200 мг/м³ воздуха). Не вызывает раздражения кожи и глаз у кроликов. Не является мутагеном и канцерогеном. Не является тератогеном и эмбриотоксином для крыс и кроликов, не обладает репродуктивной токсичностью.

Область применения. Циантрилипрол – инсектицид системно-контактного действия, воздействующий на нервную систему насекомых. Усиливает высвобождение кальция из арсеналов путем активации ринидиновых рецепторов. Исчерпание кальциевых арсеналов приводит к ингибированию сокращения мышц. Рекомендуется к применению для борьбы с грызунами и сосущими насекомыми на капусте, луке, томатах.

1. Метрологические характеристики

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 циантрилипрола

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), $\pm \delta$, %, $P = 0,95$	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r , %	Предел повторяемости, r , %	Предел воспроизводимости, R , %
Плоды огурца	0,01—0,1 вкл.	50	2,21	6,14	8,60
Корнеплоды моркови	0,01—0,1 вкл.	50	3,34	9,29	13,00
Зеленая масса кукурузы	0,1—1,0 вкл.	25	1,93	5,37	7,51
Зерно кукурузы	0,01—0,1 вкл.	50	3,69	10,26	14,36
Масло кукурузы	0,01—0,1 вкл.	50	1,77	4,92	6,89
Семена подсолнечника	0,02—0,04 вкл.	50	2,03	5,64	7,90
	0,1—0,2 вкл.	25	1,27	3,53	4,94
Масло подсолнечника	0,02—0,04 вкл.	50	0,98	2,72	3,81
	0,1—0,2 вкл.	25	2,15	5,98	8,37
Семена рапса	0,02—0,04 вкл.	50	2,08	5,78	8,10
	0,1—0,2 вкл.	25	1,22	3,39	4,75
Масло рапса	0,02—0,04 вкл.	50	1,25	3,48	4,87
	0,1—0,2 вкл.	25	1,49	4,14	5,80

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для циантрилипрола

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	среднее значение определения, %	стандартное отклонение, S , %	доверительный интервал среднего результата, \pm , %
Плоды огурца	0,01	0,01—0,1	76,85	2,31	0,83
Корнеплоды моркови	0,01	0,01—0,1	76,52	2,30	0,82
Зеленая масса кукурузы	0,1	0,1—1,0	75,71	1,69	0,60
Зерно кукурузы	0,01	0,01—0,1	77,86	2,33	0,85
Масло кукурузы	0,01	0,01—0,1	76,78	1,73	0,62
Семена подсолнечника	0,02	0,02—0,2	75,54	1,96	0,69
Масло подсолнечника	0,02	0,02—0,2	77,44	1,30	0,47
Семена рапса	0,02	0,02—0,2	76,31	1,38	0,12
Масло рапса	0,02	0,02—0,2	77,35	2,71	0,98

2. Метод измерений

Метод основан на определении циантрилипрола с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием ультрафиолетового детектора после его экстракции из образцов органическим растворителем, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами на колонках с окисью алюминия и на концентрирующих патронах № 1.

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

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Специфичность обеспечивается подбором состава подвижной фазы и выбором колонок различной полярности.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические класса точности – специальный (I) с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г ГОСТ Р 53228—08

Весы лабораторные общего назначения класса точности – средний (III) с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности $\pm 0,038$ г ГОСТ Р 53228—08

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

Микрошприц объемом 100 мм³ со шкалой деления 0,001 см³ и погрешностью менее 1 % от номинального объема

Пипетки мерные на 1,0; 2,0; 5,0 см³ ГОСТ 29227—91

Хроматографическая система, включающая:

- хроматограф жидкостный, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до 80 °С, с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже 0,005 единиц адсорбции на шкалу;
- компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хроматограмм в процессе проведения хроматографического анализа, обеспечивающее обработку

результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ

Цилиндры мерные на 10, 25 и 50 см³ ГОСТ 1770—74

Примечание. Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Циантринилипрол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества не менее 99,2 %	CAS 736994-63-1
Алюминий окись для хроматографии, чистый	ТУ 6-09-3916—75
Ацетон, осч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил, осч, УФ-200 нм	ТУ 6-09-2167—84
Вода дистиллированная и (или) бидистиллированная (вода дистиллированная, перегнанная повторно в стеклянной емкости)	ГОСТ 6709—72
Гелий, очищенный	ТУ 51-940—80
n-Гексан, хч	ТУ 6-09-3818—89
Калий марганцовокислый, чда	ГОСТ 20490—75
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81
Кислота муравьиная, чда	ГОСТ 5848—73
Кислота уксусная, ледяная	ГОСТ 61—75
Концентрирующие патроны для твердофазной экстракции со слабоосновным сорбентом, с размером частиц 63—200 мкм, с привитыми аминогруппами (объем — 1 см ³ , масса сорбента — 0,6 г) (патрон № 1)	ТУ 4215-002-05451931—94
Метилен хлористый, хч	ТУ 2631-019-44493179—98
Натрий серноокислый, безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Этилацетат, чда	ГОСТ 22300—76

Примечание. Допускается использование реактивов с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Вспомогательные устройства и материалы

Алонж прямой с отводом для вакуума для работы с концентрирующими патронами	ГОСТ 25336—82
Аппарат для встряхивания проб с возвратно-поступательным направлением колебаний, с максимальной загрузкой 10 кг, с амплитудой	

колебаний 30 мм и скоростью от 10 до 300 колебаний в минуту

Банки полипропиленовые с крышками для экстракции вместимостью 250 см³

Ванна ультразвуковая с потребляемой мощностью 140 Вт, рабочей частотой 50 Гц, рабочим объемом 4,5 дм³

Вата медицинская гигроскопическая хлопковая нестерильная

ГОСТ 5556—81

Воронки делительные на 250 см³

ГОСТ 25336—82

Воронки лабораторные стеклянные

ГОСТ 25336—82

Испаритель ротационный вакуумный с ручным подъемником, с диагональным конденсором и объемом испарительной колбы от 50 до 3 000 см³, с изменяемой скоростью вращения штока испарителя от 5 до 240 об./мин, с водяной баней с антикоррозионным покрытием объемом 5 дм³ и с диапазоном температур от 20 до 100 °С

Колбы конические плоскодонные на 100, 250 и 1 000 см³

ГОСТ 25336—82

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

ТУ 92-891.029—91

Колонка хроматографическая стальная длиной 250 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18

Насос диафрагменный, химически стойкий на 100 % с мощностью электропривода 245 Вт, предельным вакуумом 100 мбар/абс., с избыточным давлением 1 бар и скоростью откачки 34 дм³/мин

Предколонка хроматографическая стальная, длиной 20,0 мм, внутренним диаметром 3,9 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С8

Стаканы стеклянные термостойкие объемом 100—500 см³

ГОСТ 25336—82

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

Фильтры обеззоленные нейтральные, быстро фильтрующие диаметром 11 см, зольность одного фильтра 0,00072 г

ТУ 6-09-1678—86

Центрифуга лабораторная, настольная с максимальным рабочим числом оборотов 4 000 об./мин, с рабочим объемом ротора 200 см³ × 4 ячейки, выбираемый временной диапазон работы от 0 до 100 минут и с набором полипропиленовых банок емкостью 200 см³

Шприц инъекционный многократного применения объемом 10 см³

ГОСТ 22967—90

Примечание. Допускается применение 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—76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. 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—91.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие 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 определений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, подготовка колонок с окисью алюминия для очистки экстракта, подготовка концентрирующих патронов № 1 для очистки экстракта, проверка хроматографического поведения вещества на колонках с окисью алюминия и концентрирующих патронах № 1, установление градуировочной характеристики.

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 часов. 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, 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 часов. Затем ацетон сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см³ аппарата для перегонки растворителей, прибавляют туда марганцовокислый калий из расчета 100 мг/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

Дистиллированную воду помещают в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см³ от аппарата для перегонки растворителей, добавляют к ней марганцовокислый калий из расчета 1 г/дм³ и кипятят в течение 6 часов.

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

7.1.4. Очистка этилацетата

Этилацетат промывают равным объемом 5%-го раствора натрия углекислого (безводного), осушают, добавляя в него гранулированный безводный хлористый кальций из расчета не менее 100 г/дм³. Выдерживают его над осушителем в течение 12—24 часов. Затем этилацетат сливают с осушителя в круглодонную колбу со шлифом объемом 4 000 см³ аппарата для перегонки растворителей. Этилацетат перегоняют при температуре 77,1 °С, а фракции, отогнанные при температуре ниже и выше 77,1 °С, отбрасывают.

7.2. Приготовление растворов для проведения анализа

7.2.1. Приготовление подвижной фазы для ВЭЖХ

Для приготовления подвижной фазы используют свежеперегнанные ацетонитрил и бидистиллированную воду.

В плоскодонную колбу объемом 1 дм³ помещают 450 см³ ацетонитрила, 500 см³ бидистиллированной воды и 1 см³ муравьиной кислоты. Смесь тщательно перемешивают, пропускают через нее газообразный гелий со скоростью 20 см³/мин в течение 5 мин, после чего помещают в ультразвуковую ванну для удаления растворенных газов на 1 мин.

7.2.2. Приготовление смеси для растворения проб

В плоскодонную колбу объемом 100 см³ помещают 70 см³ ацетонитрила и 30 см³ бидистиллированной воды. Смесь тщательно перемешивают и используют для растворения проб и приготовления градуировочных растворов.

7.2.3. Приготовление градуировочных растворов

7.2.3.1. *Стандартный раствор № 1 с концентрацией циантринилипрола 100,0 мкг/см³*. Взвешивают 10 мг циантринилипрола в мерной колбе объемом 100 см³. Навеску растворяют в ацетонитриле и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 1 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор № 1 хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.2.3.2. *Стандартный раствор № 2 с концентрацией циантринилипрола 10,0 мкг/см³*. Из стандартного раствора № 1 отбирают пипеткой 5 см³, помещают в мерную колбу объемом 50 см³ и доводят объем до метки ацетонитрилом. Стандартный раствор № 2 используется для приготовления стандартных растворов для установления градуировочной

характеристики. Стандартный раствор № 2 хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.2.3.3. Стандартный раствор № 3 с концентрацией циантринилипрола 1,0 мкг/см³. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см³, помещают в мерную колбу объемом 10 см³ и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3. Стандартный раствор № 3 используется для приготовления стандартных растворов и установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.2.3.4. Стандартный раствор № 4 с концентрацией циантринилипрола 0,5 мкг/см³. Из стандартного раствора № 3 отбирают пипеткой 5 см³, помещают в мерную колбу объемом 10 см³ и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3. Стандартный раствор № 4 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.2.3.5. Стандартный раствор № 5 с концентрацией циантринилипрола 0,2 мкг/см³. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см³, помещают в мерную колбу объемом 50 см³ и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3. Стандартный раствор № 5 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.2.3.6. Стандартный раствор № 6 с концентрацией циантринилипрола 0,1 мкг/см³. Из стандартного раствора № 2 отбирают пипеткой 1 см³, помещают в мерную колбу объемом 100 см³ и доводят объем до метки смесью ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3. Стандартный раствор № 6 используется для установления градуировочной характеристики. Стандартный раствор хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.2.3.7. Стандартные растворы циантринилипрола в ацетонитриле с концентрациями 2,0; 1,0; 0,4 и 0,2 мкг/см³ для внесения в образцы. Из стандартного раствора № 2 методом последовательного разведения ацетонитрилом готовят растворы, содержащие по 2,0; 1,0; 0,4 и 0,2 мкг/см³ и используют эти растворы для внесения в контрольные образцы. Стандартные растворы для внесения хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.2.3.8. Стандартные растворы циантринилипрола в ацетоне с концентрациями 2,0; 1,0; 0,4 и 0,2 мкг/см³ для внесения в контрольные образцы растительных масел. Из стандартного раствора № 2 методом последовательного разведения ацетоном готовят растворы, содержащие по 2,0; 1,0; 0,4 и 0,2 мкг/см³ и используют эти растворы для внесения в

контрольные образцы. Стандартные растворы для внесения хранят в холодильнике не более 2 месяцев.

7.3. Установление градуировочной характеристики

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

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.6. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

7.4. Подготовка колонки с окисью алюминия для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения циантрилипрола на ней

7.4.1. Подготовка колонки с окисью алюминия для очистки экстракта

В пластиковую или стеклянную колонку диаметром 15 мм помещают 3 г окиси алюминия с зернением 40/250 меш и, аккуратно постукивая по стенкам колонки, формируют слой адсорбента. Непосредственно перед использованием колонку промывают 10 см^3 ацетонитрила.

7.4.2. Проверка хроматографического поведения циантрилипрола на колонке с окисью алюминия

В концентратор объемом 100 см^3 вносят 1 см^3 стандартного раствора циантрилипрола в ацетонитриле с концентрацией 1,0 $\text{мкг}/\text{см}^3$ и выпаривают его досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С. Сухой остаток растворяют в 10 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора и наносят на подготовленную колонку. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше 30 °С.

Исходный концентратор последовательно обмывают 10 см^3 ацетонитрила, затем двумя порциями (по 10 см^3 каждая) 0,1%-го раствора уксусной кислоты в ацетонитриле и тремя порциями (по 10 см^3) 1,0%-го раствора уксусной кислоты в ацетонитриле и каждую порцию последовательно наносят на колонку. Затем каждую порцию собирают отдельно в концентраторы объемом по 100 см^3 и выпаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие циантранилипрол, полноту смывания с колонки и необходимый объем элюента.

Изучение поведения циантранилипрола на колонке проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии окиси алюминия.

7.5. Подготовка концентрирующих патронов № 1 для очистки экстракта и проверка хроматографического поведения циантранилипрола на них

7.5.1. Подготовка концентрирующих патронов № 1 для очистки экстракта

Все процедуры происходят с использованием вакуума, скорость потока растворов через патрон не должна превышать $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ (1—2 кап./с).

Патрон № 1 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 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 1 : 5. Элюат отбрасывают.

Нельзя допускать высыхания поверхности патрона.

7.5.2. Проверка хроматографического поведения циантранилипрола на концентрирующем патроне № 1

Из стандартного раствора, содержащего $1 \text{ мкг}/\text{см}^3$ циантранилипрола, отбирают 1 см^3 , помещают в концентратор объемом 100 см^3 и упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре не выше $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Сухой остаток растворяют в 1 см^3 ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 5 см^3 0,1%-го водного раствора муравьиной кислоты, перемешивают и вносят на патрон. Элюат собирают в концентратор и выпаривают досуха при температуре не выше $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Исходный концентратор последовательно обмывают тремя порциями по 5 см^3 каждой смеси ацетонитрила с 0,1%-м водным раствором муравьиной кислоты в соотношении 1 : 5. Элюат после прохождения каждой порции элюентов собирают в отдельные концентраторы объемом 100 см^3 , упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Сухой остаток каждой фракции растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

Определяют фракции, содержащие циантранилипрол, полноту смывания с колонки и необходимый объем элюента.

Изучение поведения циантранилипрола на концентрирующих патронах № 1 проводят каждый раз при отработке методики или поступлении новой партии концентрирующих патронов.

7.6. Подготовка и кондиционирование колонки для жидкостной хроматографии

Хроматографическую колонку с предколонкой устанавливают в термостате хроматографа и стабилизируют при температуре 30 °С и скорости потока подвижной фазы 1 см³/мин 3—4 часа.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», № 2051—79 от 21.08.1979, а также в соответствии с ГОСТ 13586.3—83 «Зерно. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р ИСО 6497—11 «Корма для животных. Отбор проб», ГОСТ 10852—86 «Семена масличные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ 8808—2000 «Масло кукурузное, ТУ», ГОСТ 22391—89 «Подсолнечник. Требования при заготовках и поставках», ГОСТ 1129—13 «Масло подсолнечное, ТУ», ГОСТ Р 53457—09 «Масло рапсовое, ТУ», ГОСТ 32190—13 «Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб», ГОСТ Р 54752—11 «Огурцы свежие, реализуемые в розничной торговле. ТУ», ГОСТ 32284—13 «Морковь столовая свежая, реализуемая в розничной торговой сети. ТУ».

Пробы зеленой массы кукурузы, плодов огурцов и корнеплоды моркови хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0—4 °С не более суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в полиэтиленовой таре в морозильнике при температуре –18°С до 2 лет.

Отобранные пробы зерна кукурузы, а также семян подсолнечника и рапса подсушивают до стандартной влажности и хранят в бумажных или тканевых мешочках в сухом, хорошо проветриваемом шкафу, недоступном для грызунов.

Пробы кукурузного, подсолнечного и рапсового масла хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более 10 суток.

9. Выполнение определения

9.1. Корнеплоды моркови

9.1.1. Экстракция

Образец измельченных корнеплодов моркови массой 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см³, прибавляют 50 см³ этилацетата и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну. Полученный экстракт фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в концентратор объемом 250 см³. Экстракцию повторяют двумя порциями этилацетата объемом по 50 см³ в тех же условиях. Экстракты объединяют в концентратор объемом 250 см³ и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.1.1, прибавляют 3 см³ ацетона, обмывают стенки колбы, прибавляют 50 см³ гексана и переносят в сухую делительную воронку объемом 250 см³. Циантрилипрол экстрагируют тремя порциями ацетонитрила объемом по 20 см³, интенсивно встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (ацетонитрил) объединяют в концентраторе объемом 250 см³, пропуская его через слой безводного сульфата натрия, и объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.3. Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия

Сухой остаток, полученный по п. 9.1.2, растворяют в 10 см³ ацетонитрила, тщательно обмывают стенки концентратора и вносят на подготовленную колонку, элюат отбрасывают. Исходный концентратор обмывают последовательно 10 см³ ацетонитрила, затем двумя порциями по 10 см³ каждая 0,1%-го раствора уксусной кислоты в ацетонитриле и вносят на колонку. Элюаты отбрасывают.

Циантрилипрол элюируют 20 см³ 1,0%-го раствора уксусной кислоты в ацетонитриле. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см³ и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.1.4. Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1

Сухой остаток, полученный по п. 9.1.3, растворяют в 1 см³ ацетонитрила, тщательно обмывая стенки концентратора, прибавляют 5 см³

0,1%-го водного раствора муравьиной кислоты, перемешивают и вносят на подготовленный концентрирующий патрон № 1. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см³. Исходный концентратор обмывают 10 см³ смеси ацетонитрила с 0,1%-м водным раствором муравьиной кислоты в соотношении 1 : 5. Элюат собирают в концентратор объемом 100 см³ и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Сухой остаток растворяют в 2 см³ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 мм³ пробы вводят в хроматограф.

9.2. Плоды огурца

9.2.1. Экстракция

Образец измельченных плодов огурцов массой 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции объемом 250 см³, прибавляют 50 см³ ацетонитрила и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну. Ацетонитрильный экстракт фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в плоскодонную колбу объемом 250 см³ с 10 г сухого хлористого натрия. Экстракцию повторяют двумя порциями ацетонитрила объемом по 50 см³ в тех же условиях. Ацетонитрильные экстракты объединяют в колбе объемом 250 см³ с 10 г сухого хлористого натрия, перемешивают и оставляют при комнатной температуре на 10 минут.

Объединенный экстракт из колбы переносят в делительную воронку объемом 250 см³ (нерастворившуюся соль оставляют в колбе), оставляют до полного разделения слоев и нижний (водный) слой отбрасывают. Ацетонитрильный экстракт собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см³, осушитель обмывают 10 см³ ацетонитрила, смыв объединяют с основным экстрактом и объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта как указано в п. 9.1.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей», 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия» и 9.1.4 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1».

Сухой остаток растворяют в 2 см³ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 мм³ пробы вводят в хроматограф.

9.3. Зерно кукурузы

9.3.1. Экстракция и очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Образец измельченного зерна кукурузы массой 20 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 см³, прибавляют 50 см³ ацетонитрила и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну. Затем пробу центрифугируют в течение 5 минут при скорости 4 000 об./мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в делительную воронку объемом 250 см³. Экстракцию повторяют еще два раза в тех же условиях, используя по 50 см³ ацетонитрила. Ацетонитрильные экстракты объединяют в делительной воронке объемом 250 см³.

К ацетонитрильному экстракту в делительной воронке прибавляют 50 см³ гексана и интенсивно встряхивают 2 минуты. После полного разделения фаз отбрасывают выделившийся нижний водный слой и верхний гексановый слой, ацетонитрильный экстракт переносят в химический стакан объемом 200 см³. Затем ацетонитрильный экстракт возвращают в делительную воронку и еще раз промывают 50 см³ гексана в тех же условиях. Верхний слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см³, осушитель обмывают 10 см³ ацетонитрила, смыв объединяют с основным экстрактом и объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

9.3.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

К сухому остатку в концентраторе, полученному по п. 9.3.1, прибавляют 3 см³ ацетона, обмывают стенки колбы, прибавляют 50 см³ дистиллированной воды и 10 см³ насыщенного раствора соли, перемешивают и переносят в делительную воронку объемом 250 см³. Экстракт в делительной воронке промывают двумя порциями гексана объемом по 50 см³, интенсивно встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 минуты. После полного разделения фаз отбрасывают верхний гексановый слой, нижний водный слой возвращают в делительную воронку, фильтруя его через ватный тампон.

Циантранилипрол экстрагируют тремя порциями хлористого метилена объемом по 20 см³, встряхивая делительную воронку каждый раз по 2 минуты. После полного разделения фаз в делительной воронке нижний слой (хлористый метилен) объединяют в концентраторе объемом

250 см³, пропуская его через слой безводного сульфата натрия, и объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта как указано в п. 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия» и 9.1.4 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1».

Сухой остаток растворяют в 2 см³ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 мм³ пробы вводят в хроматограф.

9.4. Масло кукурузы

9.4.1. Экстракция и очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Из пробы кукурузного масла отбирают в стакан навеску массой 20 г и переносят ее в делительную воронку объемом 250 см³ тремя порциями гексана объемом по 30 см³. Циантринилипрол экстрагируют тремя порциями по 30 см³ ацетонитрила, каждый раз интенсивно встряхивая воронку в течение 2 минут. Гексановый слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см³, осушитель обмывают 10 см³ ацетонитрила, смыв объединяют с основным экстрактом и объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта как указано в п. 9.3.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей», 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия» и 9.1.4 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1».

Сухой остаток растворяют в 2 см³ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 мм³ пробы вводят в хроматограф.

9.5. Зеленая масса кукурузы

9.5.1. Экстракция и очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Образец измельченной зеленой массы кукурузы массой 5 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции, прибавляют 30 см³ ацетонитрила и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну. Ацетонитрильный экстракт фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в делительную воронку объемом 250 см³. Экстракцию повторяют двумя порциями ацетонитрила объемом по 30 см³ в тех же условиях.

Ацетонитрильные экстракты объединяют в делительной воронке объемом 250 см³.

К ацетонитрильному экстракту в делительной воронке прибавляют 50 см³ гексана и интенсивно встряхивают 2 минуты. После полного разделения фаз отбрасывают выделившийся нижний водный слой и верхний гексановый слой, ацетонитрильный экстракт переносят в химический стакан объемом 200 см³. Затем ацетонитрильный экстракт возвращают в делительную воронку и еще раз промывают 50 см³ гексана в тех же условиях. Верхний слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см³, осушитель обмывают 10 см³ ацетонитрила, смыв объединяют с основным экстрактом и объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 30 °С.

Далее проводят очистку экстракта как указано в п. 9.3.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей», 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия» и 9.1.4 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1».

Сухой остаток растворяют в 5 см³ смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 мм³ пробы вводят в хроматограф.

9.6. Семена подсолнечника и рапса

9.6.1. Экстракция и очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Образец измельченных семян подсолнечника (или рапса) массой 10 г помещают в полипропиленовую банку для экстракции и центрифугирования объемом 200 см³, прибавляют 50 см³ ацетонитрила и помещают на 5 минут в ультразвуковую ванну. Затем пробу центрифугируют в течение 5 минуты при скорости 4 000 об./мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр низкой плотности в делительную воронку объемом 250 см³. Экстракцию повторяют двумя порциями ацетонитрила объемом по 30 см³ в тех же условиях. Ацетонитрильные экстракты объединяют в делительной воронке объемом 250 см³.

К ацетонитрильному экстракту в делительной воронке прибавляют 50 см³ гексана и интенсивно встряхивают 2 минуты. После полного разделения фаз отбрасывают выделившийся нижний водный слой и верхний гексановый слой, ацетонитрильный экстракт переносят в химический стакан объемом 200 см³. Затем ацетонитрильный экстракт возвращают в делительную воронку и еще раз промывают 50 см³ гексана в тех же условиях. Верхний слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт

собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см^3 , осушитель обмывают 10 см^3 ацетонитрила, смыв объединяют с основным экстрактом и объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Далее проводят очистку экстракта как указано в п. 9.3.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей», 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия» и 9.1.4 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1».

Сухой остаток растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.7. Масло подсолнечника и рапса

9.7.1. Экстракция и очистка полученного экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Из пробы подсолнечного (или рапсового) масла отбирают в стакан навеску массой 10 г и переносят ее в делительную воронку объемом 250 см^3 тремя порциями гексана объемом по 30 см^3 . Циантрилипрол экстрагируют тремя порциями по 30 см^3 ацетонитрила, каждый раз интенсивно встряхивая воронку в течение 2 минут. Гексановый слой отбрасывают, а ацетонитрильный экстракт собирают через слой безводного сульфата натрия в концентратор объемом 250 см^3 , осушитель обмывают 10 см^3 ацетонитрила, смыв объединяют с основным экстрактом и объединенный экстракт упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Далее проводят очистку экстракта как указано в п. 9.3.2 «Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей», 9.1.3 «Очистка экстракта на колонке с окисью алюминия» и 9.1.4 «Очистка экстракта на концентрирующих патронах № 1».

Сухой остаток растворяют в 2 см^3 смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3 и 20 мм^3 пробы вводят в хроматограф.

9.8. Условия хроматографирования.

Хроматографическая система, включающая:

- хроматограф жидкостный, снабженный термостатом для колонок с диапазоном температур от 15 до $80 \text{ }^\circ\text{C}$, с ультрафиолетовым детектором с изменяемой длиной волны и чувствительностью не ниже $0,005$ единиц адсорбции на шкалу;
- компьютерное программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех хроматограмм

в процессе проведения хроматографического анализа, обеспечивающее обработку результатов измерений, вывод и расчет хроматограмм и количественный анализ.

Колонка хроматографическая стальная длиной 250 мм, с внутренним диаметром 4,6 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С18.

Предколонка хроматографическая стальная длиной 20 мм, внутренним диаметром 3,9 мм, зернением 5 мкм, заполненная сорбентом с привитыми полярными группами С8.

Температура колонки: 30 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода–муравьиная кислота в соотношении 450 : 500 : 1.

Скорость подачи подвижной фазы: 1,0 см³/мин.

Длина волны: 265 нм.

Объем вводимой пробы 20 мм³.

Линейный диапазон детектирования сохраняется в пределах 2—20 нг.

10. Обработка результатов

Для обработки результатов хроматографического анализа используется компьютерное программное обеспечение химического анализа, которое входит в хроматографическую систему.

Альтернативная обработка результатов

Содержание циантранилипрола в пробах рассчитывают по формуле без учета полноты извлечения вещества из проб:

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

X – содержание циантранилипрола в пробе, мг/кг;

S_{cm} – высота (площадь) пика стандарта, мм;

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

A – концентрация стандартного раствора, мкг/см³;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

m – масса анализируемого образца, г (см³);

P – содержание циантранилипрола 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:

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

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

r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2,8 \times \sigma_r$.

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

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

«содержание вещества в пробе менее 0,01 мг/кг».*

* 0,01 мг/кг – предел обнаружения.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений, а также контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

Контроль стабильности градуировочной характеристики для циантрилипрола проводят при смене основных градуировочных растворов № 1, 2, 3, 4, 5 и 6 каждые 2 месяца, а также в начале и конце каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки,

содержание циантрилипрола в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,1 до 1,0 мкг/см³.

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

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq 2,61, \text{ где}$$

X – концентрация циантрилипрола контрольного измерения, мкг/см³;

C – известная концентрация градуировочного раствора циантрилипрола в смеси ацетонитрила с водой в соотношении 7 : 3, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см³;

2,61 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 2,61 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов циантрилипрола, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 7.3.

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

Величина добавки C_0 должна удовлетворять условию:

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

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

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

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

Результат контроля процедуры K_x рассчитывают по формуле:

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

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

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

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

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

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

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

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

X_1, X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/кг;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

Полнота извлечения циантранилипрола из плодов огурца, корнеплодов моркови, зеленой массы, зерна и масла кукурузы, семян и масла подсолнечника и рапса (5 повторностей для каждой концентрации, $P = 0,95$)

Среда	Циантранилипрол, мг/кг		Полнота определения, %
	внесено	обнаружено	
Плоды огурца	0,01	0,0076 ± 0,0001	75,8
	0,02	0,0150 ± 0,0003	75,2
	0,05	0,0389 ± 0,0011	77,8
	0,10	0,0785 ± 0,0009	78,5
Корнеплоды моркови	0,01	0,0076 ± 0,0002	76,2
	0,02	0,0153 ± 0,0003	76,3
	0,05	0,0379 ± 0,0016	75,8
	0,10	0,0778 ± 0,0007	77,8
Зеленая масса кукурузы	0,1	0,0764 ± 0,0018	76,4
	0,2	0,1492 ± 0,0016	74,6
	0,4	0,3053 ± 0,0035	76,3
Зерно кукурузы	1,0	0,7559 ± 0,0035	75,5
	0,01	0,0079 ± 0,0004	79,0
	0,02	0,0154 ± 0,0003	77,1
Масло кукурузы	0,05	0,0387 ± 0,0009	77,3
	0,10	0,0780 ± 0,0012	78,0
	0,01	0,0077 ± 0,0001	76,8
	0,02	0,0152 ± 0,0004	76,2
Семена подсолнечника	0,05	0,0379 ± 0,0006	75,8
	0,10	0,0783 ± 0,0006	78,3
	0,02	0,0150 ± 0,0004	74,8
	0,04	0,0298 ± 0,0008	74,5
Масло подсолнечника	0,1	0,0762 ± 0,0012	76,2
	0,2	0,1533 ± 0,0024	76,6
	0,02	0,0150 ± 0,0004	77,7
	0,04	0,0298 ± 0,0008	76,9
Семена рапса	0,10	0,0762 ± 0,0012	77,6
	0,20	0,1533 ± 0,0024	77,5
	0,02	0,0152 ± 0,0004	76,0
	0,04	0,0304 ± 0,0004	76,1
Масло рапса	0,1	0,0763 ± 0,0012	76,3
	0,2	0,1538 ± 0,0020	76,9
	0,02	0,0153 ± 0,0002	76,3
	0,04	0,0306 ± 0,0005	76,6
Масло рапса	0,1	0,0760 ± 0,0009	76,0
	0,2	0,1610 ± 0,0030	80,5

**Определение остаточных количеств циантранилипрола в плодах
огурца, корнеплодах моркови, зеленой массе, зерне и масле
кукурузы, в семенах и масле подсолнечника и рапса методом
высокоэффективной жидкостной хроматографии**

**Методические указания
МУК 4.1.3366—16**

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 07.02.17

Формат 60x88/16

Тираж 125 экз.

Печ. л. 1,75
Заказ 8

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
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89