Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ.

Определение остаточных количеств химических веществ в продуктах питания и сельскохозяйственной продукции

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2293—07
МУК 4.1.2350—08

Издание официальное

Москва • 2008

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств химических веществ в продуктах питания и сельскохозяйственной продукции

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2293—07
МУК 4.1.2350—08

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств химических веществ в продуктах питания и сельскохозяйственной продукции: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.—36 с.

ISBN 5—7508—0732—0

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, Л. В. Горячева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 2 от 21 июня 2007 г).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 10 октября 2007 г.

4. Введены в действие с 28 декабря 2007 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Технический редактор Н. А. Волкова

Подписано в печать 22 10.08

Формат 60x88/16 Печ л 2,0

Тираж 100 экз Заказ 62

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер , д 18/20

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш , 19а
Отделение реализации, тел /факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2008
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008

Содержание

Определение остаточных количеств клопиралида в кукурузном масле методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2293—07 4

Определение остаточных количеств диквата в зерне гороха, семенах рапса и подсолнечника, растительных маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2350—08 19

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
10 октября 2007 г.
Дата введения: 28 декабря 2007 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ.

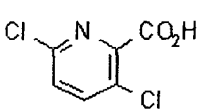
Определение остаточных количеств клопиралида в кукурузном масле методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУ 4.1.2293—07

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для определения остаточных количеств клопиралида в кукурузном масле 0,05—0,5 мг/кг.

Клопиралид

3,6-дихлорпиридин-2-карбоновая кислота (IUPAC)



$C_6H_3Cl_2NO_2$ Мол. масса 192,0

Химически чистый клопиралид – кристаллическое вещество белого цвета со слабым химическим запахом. Температура плавления 151—152 °С. Давление паров 1,33 мПа (24 °С). Растворимость воде: 7,85 г/дм^3 (дистиллированная вода), 118 г/дм^3 (pH 5), 143 г/дм^3 (pH 7). 157 г/дм^3 (pH 9). Растворимость в органических растворителях: ацетонитрил - 121 г/дм^3; метанол – 104 г/дм^3, н-гексан – 6 г/дм^3

В обычных условиях устойчив с органическими и неорганическими основаниями образует хорошо растворимые в воде соли.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD50) для крыс самцов – > 3 738 мг/кг, самок – > 2 675 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD50) для кроликов – > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC50) для крыс > 1 380 мг/м^3.

Область применения препарата:

Клопиралида – послевсходовый системный гербицид класса пиридинкарбоновой кислоты, рекомендован для борьбы с однолетними и некоторыми многолетними двудольными сорняками в посевах пшеницы яровой и озимой, ячменя, ржи, овса, проса, сорго, кукурузы, многолетних злаковых трав (тимофеевка луговая, лисохвост луговой); полей, предназначенных под посев яровых зерновых культур, паров в период активного роста сорняков.

ВМДУ в кукурузном масле – 0,1 мг/кг.

1. Погрешность измерений

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

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (граница относительной погрешности), ±δ, % P = 0,95	Стандартное отклонение повторяемости. σ_r. %	Предел повторяемости, r, %	Предел воспроизводимости, R, %
Кукурузное масло	более 0,1 до 0,5 вкл	25	3,1	9	11
	более 0.05 до 0,1 вкл	50	2,2	7	9

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

Таблица 2

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, ±, %
Кукурузное масло	0,05	0,05—0,5	75,48	2,8	2,4

2. Метод измерений

Методика основана на определении клопиралида с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД) после экстракции из анализируемой пробы масла ацетонитрилом, очистки экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с силикагелем.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

Определению не мешает 2,4-Д.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану 5 x 10^{-14} г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 14516—95
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц типа МШ-1М, вместимостью 1 мм^3	ТУ 2.833.105
Колбы мерные вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 см^3	ГОСТ 29227
Цилиндры мерные с пришлифованной пробкой вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Клопиралид, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 98,8 % (ВНИИХСЗР, НПК «Блок-1»)	ГСО 7734—99
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
Ацетонитрил, осч «УФ-210 нм»	ТУ 6-09-14-2167—84
Вода дистиллированная	ГОСТ 6790
Калия гидроксид, хч	ГОСТ 4328
Кислота серная, хч	ГОСТ 4204
Метиламин гидрохлорид, ч	ТУ 6-09-3755—74
Мочевина, чда	ГОСТ 6691
Натрий азотистокислый, хч	ГОСТ 4197
Натрий сернокислый безводный, хч	ГОСТ 4166—78
Натрий углекислый кислый (натрий двууглекислый), хч	ГОСТ 4201
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-4521—77
Силикагель, «Silica gel 60» для колоночной хроматографии (0,2—0,5 мм)	
Уксусная кислота ледяная, хч	ГОСТ 61—75
Этилацетат, эталонный	ТУ Э4-07—03
Эфир диэтиловый (для наркоза)	Фармакопея СССР

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Баня водяная	
Воронки делительные вместимостью 500 $см^3$	ГОСТ 9737
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 10, 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 9737
Колонка стеклянная для препаративной хроматографии длиной 25 см, внутренним диаметром 10—12 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336
Пинцет	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	

Ротационный вакуумный испаритель В-169
фирмы Buchi, Швейцария
Стаканы химические с носиком,
вместимостью 150 $см^3$ ГОСТ 25336
Стекловата
Стеклянные палочки
Установка для перегонки растворителей
Хроматографическая колонка капиллярная DB-5,
длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм,
толщина пленки сорбента 0,25 мкм

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 по 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) °С 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: получение N-нитрозо-N-метилмочевины (при необходимости), раствора диазометана, очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов и растворов внесения, установление градуировочной характеристики.

7.1. Приготовление 40 %-го раствора гидроксида калия

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 20 г гидроксида натрия, растворяют в 25—30 $см^3$ дистиллированной воды, доводят водой до метки, перемешивают.

7.2. Получение N-нитрозо-N-метилмочевины

В отсутствии коммерческого препарата нитрозометилмочевины осуществляют его синтез.

Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу на шлифе вместимостью 1 $дм^3$, снабженную обратным холодильником, помещают 80 г метиламина гидрохлорида и 300 г мочевины, растворяют содержимое в 400 $см^3$ воды и кипятят 3 ч с обратным холодильником на водяной бане. Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры и добавляют в него 110 г нитрита натрия, охлаждают в бане со льдом, содержащим NaCl, до 0 °С и медленно при перемешивании вливают в смесь 600 г льда и 60 $см^3$ концентрированной серной кислоты, помещенную в стакан вместимостью 2 $дм^3$, охлаждаемый снаружи смесью льда с поваренной солью. Выпавшие кристаллы нитрозометилмочевины немедленно отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо отсасывают под вакуумом и промывают на фильтре ледяной водой.

Внимание! Нитрозометилмочевину хранят в темной склянке в холодильнике, так как под действием света и тепла она может взорваться.

7.3. Получение раствора диазометана

Диазометан взрывоопасен и очень ядовит. Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!

В коническую колбу на 100 $см^3$ вносят 20 $см^3$ 40 %-го раствора КОН и 50 $см^3$ диэтилового эфира, колбу помещают в баню со льдом и охлаждают до температуры 2—5 °С. В охлажденную смесь порциями при перемешивании на магнитной мешалке или путем встряхивания вносят 5 г нитрозометилмочевины. Реакционную смесь выдерживают на холоде 10 минут. Затем эфирный слой сливают в чистую коническую

колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 10—15 гранул КОН и колбу оставляют в бане со льдом на 2,5—3 часа для осушения раствора.

Раствор диазометана в эфире годен к употреблению при хранении в холодильнике в течение 1—2 суток. При хранении сосуды с диазометаном нельзя плотно закрывать!

7.4. Очистка органических растворителей

7.4.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством $KMnO_4$ и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

7.4.2. Очистка гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.4.3. Очистка этилацетата

Этилацетат промывают последовательно 5 %-ным водным раствором карбоната натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

7.4.4. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.5. Приготовление 2 % раствора уксусной кислоты в этилацетате

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 60—70 см^3 этилацетата, вносят 2 см^3 уксусной кислоты, тщательно перемешивают.

7.6. Приготовление градуировочных растворов

7.6.1. Исходный раствор клопиралида для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г клопиралида, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.6.2. Исходный раствор метилового эфира клопиралида для градуировки (концентрация клопиралида 1,0 мкг/см^3). В круглодонную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 1 см^3 исходного раствора клопиралида с концентрацией 100 мкг/см^3, вносят 5 см^3 раствора диазометана, выдерживают 10 мин при комнатной температуре. Отдувают растворитель потоком теплого воздуха (помещая колбу на слабо подогретую водяную баню) досуха. Остаток растворяют в ацетоне порциями по 15—20 см^3, перенося в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят ацетоном до метки, перемешивают.

Раствор хранится в морозильной камере при температуре ниже −15 °С не более 15-ти дней.

Растворы № 2—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.6.3. Рабочие растворы №№ 2—5 метилового эфира клопиралида для градуировки (концентрация клопиралида 0,01—0,1 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0, 2,0, 5,0 и 10,0 см^3 исходного раствора метилового эфира клопиралида с концентрацией клопиралида 1,0 мкг/см^3 (п. 7.6.2), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией клопиралида 0,01, 0,02, 0,05 и 0,1 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в морозильной камере при температуре ниже −15 °С не более 5-ти дней.

7.7. Приготовление растворов внесения

7.7.1. Исходный раствор клопиралида для внесения (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г клопиралида, растворяют в 50—60 см^3 этилацетата, доводят этилацетатом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.7.2. Раствор клопиралида для внесения (концентрация 10 мкг/см^3).

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0 см^3 исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.7.1), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают.

Раствор хранится в холодильнике при температуре 4—6 °С не более месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-

найдено», а также контроле качества результатов измерений методом добавок.

7.8. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площади пика (мВ·с) от концентрации клопиралида в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика метилового эфира клопиралида.

Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более чем на 18 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.9. Подготовка колонки с силикагелем для очистки экстрактов

Нижнюю часть стеклянной колонки длиной 25 см, внутренним диаметром 12 мм уплотняют тампоном из стекловаты, выливают в колонку (при открытом кране) суспензию 4 г силикагеля в 20 см^3 гексана. Дают растворителю стечь до верхнего края сорбента и помещают на него слой безводного сульфата натрия массой 1 г. Колонка готова к работе.

7.10. Проверка хроматографического поведения клопиралида на колонке с силикагелем

В круглодонную колбу вместимостью 10 см^3 помещают 0,5 см^3 основного раствора клопиралида для внесения с концентрацией клопиралида 10 мкг/см^3 (п. 7.7.2), вносят 2,0 см^3 этилацетата, добавляют 2,5 см^3 гексана, перемешивают, помещают на ультразвуковую баню на 1 мин и наносят на колонку, подготовленную по п. 7.9. Промывают колонку последовательно 30 см^3 гексана, 20 см^3 смеси гексан–этилацетат (7 : 3, по объему), затем 20 см^3 смеси гексан–этилацетат (3 : 7, по объему) и 30 см^3 этилацетата, элюат отбрасывают.

Затем колонку промывают 50 см^3 2 %-го раствора уксусной кислоты в этилацетате (п. 7.3) со скоростью 1—2 капли в сек. Фракционно (по 10 см^3) отбирают элюат, упаривают, метилируют диазометаном в соответствии с п.9 4, растворитель отгоняют и остаток растворяют в 1 см^3 ацетона, анализируют содержание клопиралида по п. 9.5.

Фракции, содержащие клопиралид, объединяют и вновь анализируют.

Устанавливают уровень вещества в элюате, определяют полноту смывания с колонки и необходимый для очистки объем элюента.

Примечание. Проверку хроматографического поведения клопиралида следует проводить обязательно, поскольку профиль вымывания может изменяться при использовании новой партии сорбентов и растворителей.

8. Отбор и хранение проб воздуха

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 13634—90 «Кукуруза. Требования при заготовках и поставках» и «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051-79 от 21.08.79).

Пробы масла хранят в закрытой стеклянной при температуре 4—6 °С в темноте.

9. Выполнение измерений

9.1. Экстракция

Образец масла массой 10 г помещают в коническую колбу вместимостью 200—250 $см^3$, вносят 50 $см^3$ ацетонитрила и помещают на магнитную мешалку на 15 мин. После полного разделения фаз верхний ацетонитрильный слой осторожно декантируют через бумажный фильтр, помещенный в конусную воронку, в коническую колбу вместимостью 150—200 $см^3$. Экстракцию повторяют еще дважды порциями ацетонитрила по 30 $см^3$. Объединенный отфильтрованный экстракт подвергают очистке по п. 9.2.

9.2. Очистка экстракта перераспределением в системе несмешивающихся растворителей

Объединенный отфильтрованный экстракт переносят в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, добавляют 40 $см^3$ гексана (насыщенного ацетонитрилом), интенсивно встряхивают делительную воронку в течение 2 мин. После полного разделения фаз нижний ацетонитрильный слой отделяют, перенося в коническую колбу. Верхний гексановый слой отбрасывают Ацетонитрильную фазу вновь переносят в делительную воронку и повторяют операцию промывки еще дважды, используя по 30 $см^3$ гексана (насыщенного ацетонитрилом). Ацетонитрильный раствор переносят в мерный цилиндр на 100 $см^3$, доводят до

метки ацетонитрилом, аликвоту экстракта объемом 10 $см^3$ (эквивалентную 1 г масла) с помощью пипетки и переносят в круглодонную колбу вместимостью 50 $см^3$, упаривают досуха при температуре не выше 35 °С и подвергают очистке на колонке с силикагелем по п. 9.3.

9.3. Очистка экстракта на колонке с силикагелем

Остаток, полученный по п. 9.2, находящийся в круглодонной колбе, растворяют в 2,5 $см^3$ этилацетата, помещая на ультразвуковую баню на 1 мин, добавляют 2,5 $см^3$ гексана, перемешивают, вновь помещают на ультразвуковую баню на 1 мин. Затем раствор наносят на колонку, подготовленную по п. 7.9. Колбу обмывают трижды порциями смеси этилацетат–гексан (1 : 1, по объему) по 3 $см^3$, которые также наносят на колонку. Промывают колонку последовательно 30 $см^3$ гексана, 20 $см^3$ смеси гексан–этилацетат (7 : 3, по объему), 20 $см^3$ смеси гексан–этилацетат (3 : 7, по объему) и 30 $см^3$ этилацетата, элюат отбрасывают.

Клопиралид элюируют с колонки 50 $см^3$ 2 %-го раствора уксусной кислоты в этилацетате со скоростью 1—2 капли в секунду, собирая элюат в круглодонную колбу. Раствор упаривают досуха при температуре не выше 35 °С и подвергают дериватизации по п. 9.4.

9.4. Дериватизация

К сухому остатку в колбе, полученному по п. 9.3, прибавляют 2 $см^3$ раствора диазометана, выдерживают 10 мин при комнатной температуре. Если за этот промежуток времени раствор обесцвечивается, вносят дополнительно еще 2 $см^3$ раствора диазометана и вновь выдерживают 10 мин при комнатной температуре. Отдувают растворитель (помещая колбу на слабо подогретую водяную баню) досуха. Остаток растворяют в 5 $см^3$ ацетона и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.5.

9.5. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый «Кристалл-2000М» с детектором электронного захвата ионов.

Колонка капиллярная DB-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм.

Температура детектора: 310 °С;

испарителя: 270 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 150 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 град./мин до температуры 220 °С, выдержка 2 мин, далее нагрев со скоростью 5 град./мин до температуры 260 °С.

Скорость газа 1 (азот): 31,518 см/с, давление 115 кПа, поток 1,070 $см^3$/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 8; сброс 8,6 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Ориентировочное время удерживания метилового эфира клопиралида 4 мин 35 с.

Линейный диапазон детектирования: 0,01—0,1 нг.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,1 мкг/$см^3$, разбавляют ацетоном.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию клопиралида в хроматографируемом растворе.

10. Обработка результатов анализа

Содержание клопиралида в пробе (X, мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot V \cdot K}{m}, \text{ где}$$

X – содержание клопиралида в пробе, мг/кг;

A – концентрация клопиралида, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади (высоты) хроматографического пика, мкг/$см^3$;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$;

m – масса анализируемого образца, г.

K = 10, с учетом объема экстракта, взятого для анализа.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

r – значение предела повторяемости (таблица 1), при этом $r = 2{,}8\sigma_r$

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

*«содержание клопиралида в пробе масла менее 0,05 мг/кг»**

**– 0,05 мг/кг– предел обнаружения.*

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—2002 «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 методом добавок.

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д \geq \Delta_{л,\overline{X}} + \Delta_{л,\overline{X'}}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{л,\overline{X}} (\pm \Delta_{л,\Lambda})$ – 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:

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \overline{X'} - \overline{X} - C_д, \text{ где}$$

$\overline{X'}$, $\overline{X}$, $C_д$ – 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:

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

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K).

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (1)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (1) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (1) 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)*

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

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

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

14. Разработчики

Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, Л. В. Горячева (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана).

gost.e-ecolog.ru