Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств действующих веществ пестицидов в овощах, цитрусовых, плодовых, ягодах и орехах

**Сборник методических указаний
по методам контроля
МУК 4.1.2986—12; 4.1.2989—12; 4.1.2993—12;
4.1.2996—12; 4.1.3006—12**

Издание официальное

Москва • 2012

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 действующих веществ пестицидов в овощах, цитрусовых, плодовых, ягодах и орехах

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2986—12; 4.1.2989—12; 4.1.2993—12; 4.1.2996—12; 4.1.3006—12

ББК 51.23
О60

О60 **Определение** остаточных количеств действующих веществ пестицидов в овощах, цитрусовых, плодовых, ягодах и орехах: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012.—72 с.

ISBN 978—5—7508—1157—1

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

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

3. Введены в действие с момента утверждения.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Редактор Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 21.12.12

Формат 60x88/16 Печ. л. 4.5

Тираж 200 экз. Заказ 80

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

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

© Роспотребнадзор, 2012
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012

Содержание

Определение остаточных количеств кломазона в капусте методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2986—12 4
Определение остаточных количеств ципродинила в томатах методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2989—12 15
Определение остаточных количеств клофентезина в цитрусовых методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2993—12 27
Определение остаточных количеств флуопирама в плодовых семечковых (яблоня, груша), плодовых косточковых (персик, нектарин, абрикос, вишня, слива), ягодах (клубника), томатах, перце, огурцах, бананах, винограде, виноградном соке, орехах методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2996—12 41
Определение остаточных количеств ципродинила в моркови методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3006—12 59

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
19 марта 2012 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств клофентезина в цитрусовых методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2993—12

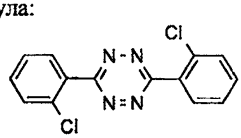
Свидетельство о метрологической аттестации от 16.08.2011 № 0096.12.08.11.

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярного газохроматографического анализа для измерения массовых концентраций клофентезина в цитрусовых в диапазоне 0,01—0,1 мг/кг.

Название вещества по ИСО: клофентезин.

Название вещества по ИЮПАК: 3,6–бис(2-хлорфенил)-1,2,4,5-тетразин.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{14}H_8Cl_2N_4$.

Молекулярная масса: 303,1.

Красное кристаллическое вещество без запаха. $T_{пл.}$ 182—186 °С. Давление паров $1,3 \times 10^{-4}$ мПа (25 °С). Растворимость (мкг/дм^3) в воде при 20 °С: 2,52 (pH 5); < 2 (pH 7); < 2 (pH 9,2). Растворимость в органических растворителях при 25 °С (г/100 см^3) гексан – 0,1; ацетон – 0,93; этанол – 0,05; ксилол – 0,5; дихлорметан – 3,74; диметил сульфоксид – 1,18. Стабильность в водных растворах: $ДТ_{50}$ при pH 6,98 и 22 °С – 34,4 ч; плотность при 20 °С: 1,51 г/см^3.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) крысы, мыши > 5 200 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) крысы > 2 100 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}, 4 ч) для крыс > 9 мг/дм^3.

Рекомендуемый МДУ – 0,5 мг/кг.

Область применения

Клофентезин является акарицидом контактного действия для борьбы с клещами при применении на яблоне, винограде.

В Российскую Федерацию поступают по импорту цитрусовые культуры, выращенные при применении препаратов на основе клофентезина.

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 табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

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, %
Мякоть цитрусовых	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	3,8	11	15
Сок цитрусовых	от 0,01 до 0,1 вкл.	50	4,6	13	18

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений (n – 20) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/кг	диапазон определяемых концентраций, мг/кг	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, S, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Мякоть цитрусовых	0,01	0,01—0,1	90,6	4,6	2,5
Сок цитрусовых	0,01	0,01—0,1	90,5	3,4	1,8

2. Метод измерений

Измерения концентраций клофентезина выполняют методом газовой хроматографии (ГХ) с применением электронозахватного детектора (ДЭЗ) после извлечения его из исследуемой пробы органическим растворителем, очистке от коэкстрактивных веществ в системе жидкость–жидкость и последующей очистке на концентрирующем патроне Sep-Pak Classik Silika.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $3,5 \times 10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 14516—08
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Колбы мерные вместимостью 2-100-2; 2-250-2; 2-500-2	ГОСТ 1770—74
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—01
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	ГОСТ 24104—01
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микрошприц SGE-Cromatek вместимостью 10 $мм^3$	Номер в Госреестре СИ 39206—08

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

3.2. Реактивы

Клофентезин, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,2 % (абсолютное значение погрешности ± 0,8 % (НПК «Блок-1»)	ГСО 7711—99

Азот газообразный нулевой, марка А (99,999 %), в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистилированная)	ГОСТ Р 52501—05
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кальций хлористый (хлорид кальция), хч, насыщенный водный раствор	ГОСТ 450—77
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-06-657—84
Натрий серно-кислый (сульфат натрия) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый (карбонат натрия), хч	ГОСТ 83—79
Калий марганцово-кислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Кислота серная концентрированная, осч	ГОСТ 14262—78
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), хч	ГОСТ 22300—76

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

3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

Аллонж прямой с отводом для вакуума (для работы с концентрирующими патронами)	
Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	
Баня (ванна) ультразвуковая фирмы Донау (Швейцария)	
Барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 и ценой деления 0,1 кПа, типа М-98	ТУ 25-11-1316—76
Бумажные фильтры «красная лента», обеззоленные или фильтры из хроматографической бумаги Ватман 3ММ	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка делительная вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Воронки стеклянные конусные типа В-36-80 ХС и В-56-80 ХС	ГОСТ 25336—82
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %, типа ВИТ-2	ТУ 25-11-1645—84
Гомогенизатор	
Груша резиновая	ТУ 9398-05-0576-9082—03
Колбы конические (плоскодонные) с пришлифованной пробкой вместимостью 400—500 $см^3$	ГОСТ 23932—90

Колбы круглодонные на шлифе (для упаривания) 50, 150 и 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Мешалка магнитная	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 25336—82
Расходомер (мыльно-пленочный с вместимостью бюретки 15—25 $см^3$, ротаметр или электронный регулятор расхода газа) с погрешностью 1 %	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный ваккумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Стеклянные палочки	
Хроматографическая колонка капиллярная DB-1701, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм	
Термометр с диапазоном измерений от 0 до 55 °С и ценой деления 0,1 °С	ГОСТ 28498—90
Установка для перегонки растворителей	
Патроны для твердофазной экстракции (картриджи) Sep-Pak Classik Silika (Waters Corporation, США), объем сорбента 2 $см^3$	Part № WAT051900 Lot № 060630344A
Пробирка со шлифом вместимостью 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 25336—82

Примечание. Допускается использование вспомогательных средств измерений и устройств иных производителей, технические характеристики которых не уступают указанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений.

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 по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—2009, а также требования, изложенные в технической документации на газовый 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 на должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см^2), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576—03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе, освоивших данную методику и подтвердивших экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

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: приготовление растворов, градуировочных растворов, растворов внесения, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка концентрирующих патронов, проверка хроматографического поведения клофентезина на патроне Sep-Pak Classik Silika.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Ацетон

Ацетон перегоняют над небольшим количеством марганцевокислого калия и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.1.2. Гексан

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

7.1.3. Этилацетат

7.1.3.1. Приготовление растворв натрия углекислого с массовой долей 5 %. Навеску (25 ± 0,1) г натрия углекислого помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в бидистиллированной воде, доводят водой до метки, перемешивают.

7.1.3.2. Очистка растворителя. Растворитель промывают последовательно 5 %-м водным раствором натрия углекислого, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над прокаленным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Кондиционирование хроматографической колонки

Колонку капиллярную (DB-1701) кондиционируют в токе азота при температуре 210 °С, не подсоединяя к детектору в течение 8—10 ч.

7.3. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.3.1. Исходный раствор клофентезина для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г аналитического стандарта клофентезина, растворяют в 50—60 см^3 гексана, доводят гексаном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 2 месяцев.

7.3.1.1. Рабочий раствор № 1 для градуировки (концентрация 10,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10,0 см^3 исходного раствора для градуировки с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.3.1), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают на ультразвуковой бане, получают рабочий раствор № 1 для градуировки с концентрацией клофентезина 10 мкг/см^3. Раствор хранится в холодильнике в течение 2 недель.

7.3.1.2. Рабочие растворы № 2—5 для градуировки и внесения (концентрация 0,1—1,0 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 № 1 для градуировки с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.3.1.1), доводят до метки гекса-

ном, тщательно перемешивают на ультразвуковой бане, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией клофентезина 0,1—1,0 мкг/см^3 соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 10 дней.

Эти растворы клофентезина используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующих веществ методом «внесено–найдено».

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (S, мв · с) от концентрации клофентезина в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки № 2—5.

В испаритель газового хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора, приготовленного по п. 7.3.1.2 и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.3. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков действующего вещества, на основании которых строят градуировочную зависимость.

7.5. Подготовка концентрирующих патронов Sep-Pak Classik Silika

Патрон устанавливают на аллонж с прямым отводом для вакуума.

Концентрирующий патрон промывают с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, дважды по 2 см^3 н-гексана со скоростью прохождения растворителя через патрон 1—2 капли в секунду. Патрон готовят непосредственно перед использованием. Нельзя допускать высыхания верхнего слоя сорбента.

7.6. Проверка хроматографического поведения клофентезина на концентрирующем патроне Sep-Pak Classik Silika

В круглодонную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 2,0 см^3 градуировочного раствора № 5 с концентрацией 1 мкг/см^3 (п. 7.3.1.2), растворитель упаривают досуха при температуре не выше 35 °С, остаток растворяют в 2 см^3 гексана, помещая на ультразвуковую баню, и вносят с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, на концентрирующий патрон Sep-Pak Classik Silika (подготовленный по п. 7.5) со скоростью пропускания раствора 1—2 капли в секунду. Колбу ополаскивают 2 раза по 2 см^3 гексана, который также наносят на патрон. Элюат отбрасывают. После нанесения пробы вещество элюируют 2 см^3 5 %-го раствора этилацетата в гексане, затем 2 см^3 20 %-го раствора этилацетата в гексане, собирая каждый элюат в отдельные круглодонные колбы, упаривают при температуре не выше 35 °С досуха. Остаток

растворяют в 2 см^3 гексана, помещают на ультразвуковую баню на 45—60 с и анализируют содержание клофентезина в элюатах по п. 9.3.

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

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными: ГОСТ 4427—82 «Апельсины. Технические условия»; ГОСТ 4428—82 «Мандарины. Технические условия»; ГОСТ 4492—82 «Лимоны. Технические условия»; ГОСТ 26313—84 «Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб»; «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (от 21.08.79 № 2051-79).

Отобранные пробы цитрусовых хранят в стеклянной таре в холодильнике не более 1 недели. Для длительного хранения образцы замораживают и хранят при температуре –18 °С.

9. Выполнение определения

9.1. Мякоть цитрусовых

9.1.1. Экстракция

Образец мякоти цитрусовых массой 20,0 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 400—500 см^3, вносят 50 см^3 смеси ацетон–вода (75 : 25, по объему), устанавливают на механический встряхиватель на 30 мин. Полученный экстракт осторожно декантируют и фильтруют через фильтр «красная лента» в круглодонную колбу для упаривания. Осадок на фильтре возвращают в колбу и повторяют экстракцию дополнительной порцией смеси ацетон–вода (75 : 25, по объему) объемом 50 см^3. Экстракт концентрируют на вакуумном испарителе до водного остатка (около 50 см^3). Очищают перераспределением в системе жидкость–жидкость по п. 9.1.2, затем на концентрирующем патроне Sep-Pak Classik Silika по п. 9.1.3.

9.1.2. Очистка экстракта перераспределением в системе жидкость–жидкость

Водный остаток в колбе, полученный по п. 9.1.1 переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3, затем колбу ополаскивают 100 см^3 воды и помещают в ту же воронку. Вносят в воронку 20 см^3 насыщенного водного раствора хлористого натрия, 30 см^3 гексана, интен-

сивно встряхивают в течение 5 мин. После полного разделения верхний органический слой фильтруют через безводный сульфат натрия в колбу для упаривания вместимостью 100 см^3. Водную фракцию (нижний слой) возвращают в делительную воронку, вносят 30 см^3 гексана, интенсивно встряхивают в течение 5 мин. Объединенный органический экстракт концентрируют на вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 35 °С, растворяют сухой остаток в 2 см^3 гексана и дополнительно очищают на концентрирующем патроне по п. 9.1.3.

9.1.3. Очистка экстракта на концентрирующем патроне Sep-Pak Classik Silika

Раствор, полученный по п. 9.1.2 вносят на концентрирующий патрон Sep-Pak Classik Silika, подготовленный по п. 7.5. Скорость прохождения раствора через патрон не должна превышать 2—3 капли в секунду. Элюат отбрасывают.

Ополаскивают колбу дважды по 2 см^3 гексана, наносят на патрон, элюат отбрасывают. Клофентезин элюируют с патрона последовательно 2 см^3 5 %-го раствора этилацетата в гексане (соотношение 5 : 95, по объему) и 2 см^3 20 %-го раствора этилацетата в гексане (соотношение 20 : 80, по объему), собирая элюат в колбу для упаривания вместимостью 100 см^3. Растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35 °С досуха. Остаток растворяют в 2 см^3 гексана и анализируют содержание клофентизина методом ГЖХ по п. 9.3.

9.2. Сок цитрусовых

Образец сока цитрусовых массой 20,0 г помещают в делительную воронку вместимостью 250 см^3, после этого колбу ополаскивают 100 см^3 воды и также переносят в ту же воронку. Вносят в воронку 20 см^3 насыщенного водного раствора хлористого натрия, 30 см^3 смеси гексан–этилацетат (в соотношении 1 : 1, по объему), интенсивно встряхивают в течение 5 мин. По достижении полного разделения верхний органический слой фильтруют через безводный сульфат натрия в колбу для упаривания вместимостью 100 см^3. Водную фракцию (нижний слой) возвращают в делительную воронку, вносят 30 см^3 смеси гексан–этилацетат (в соотношении 1 : 1, по объему), интенсивно встряхивают в течение 5 мин. Объединенный органический экстракт концентрируют на вакуумном испарителе досуха при температуре не выше 35 °С, растворяют сухой остаток в 2 см^3 гексана и дополнительно очищают на концентрирующем патроне по п. 9.1.3.

9.3. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый «Кристалл 2000М», оснащенный электронозахватным детектором.

Колонка капиллярная DB-1701, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 100 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 5 °С в минуту до температуры 170 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 20 °С в минуту до температуры 250 °С.

Температура детектора: 300 °С.

Температура испарителя: 260 °С.

Скорость газа 1 (азот): давление 8,3 кПа; 25,204 $см^3$/с, поток 3.206 $см^3$/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 4,1.

Скорость газа 1 (азот): давление 50,3 кПа, 25,773 $см^3$/с, поток 1,229 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Ориентировочное время удерживания клофентезина: 8,478—8,509 мин.

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

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф не менее 2 раз. Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1 мкг/$см^3$, разбавляют гексаном.

10. Обработка результатов измерений

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

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

C – концентрация клофентезина, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/$см^3$;

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

m – масса анализируемого образца, г.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

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

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

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

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

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

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

δ – граница расширенной неопределенности (табл. 1), %.

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

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

* – *0,01 мг/кг – предел обнаружения в цитрусовых.*

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. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание клофентезина в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,1 до 1,0 мкг/см^3.

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

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq 2{,}65\text{, где}$$

X – концентрация клофентезина в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора клофентезина, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

2,65 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 2,65 %, 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 клофентезина, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.4.

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_o должна удовлетворять условию:

$$C_o \geq \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}'}\text{, где}$$

$\pm \Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm \Delta_{л,\bar{X}'}$) – 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:

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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

Контрольный параметр процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – 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:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

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 предел воспроизводимости (R):

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

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/кг;

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

14. Разработчики

Разработаны ФБУН «Федеральный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (Ракитский В. Н., Юдина Т. В., Ларькина М. В.).

gost.e-ecolog.ru