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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств хлорантранилипрола в воде, почве, клубнях картофеля, яблоках и яблочном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2590—10

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств хлорантранилипрола в воде, почве, клубнях картофеля, яблоках и яблочном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010.—16 с.

1. Разработаны Российским государственным аграрным университетом – МСХА им. К. А. Тимирязева, Учебно-научным консультационным центром «Агроэкология пестидов и агрохимикатов» Минсельхоза России (профессор, канд. с-х. наук В. А. Калинин, ст. науч. сотр., канд. с-х. наук, Т. С. Калинина, науч. сотр., канд. с-х. наук О. И. Рыбакова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 03.12.2009 № 3).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 26 марта 2010 г.

4. Введены в действие с 26 марта 2010 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Редактор Е. В. Николаева
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 22.10.10

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0
Тираж 100 экз. Заказ 84

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, 2010
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
26 марта 2010 г.
Дата введения: 26 марта 2010 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

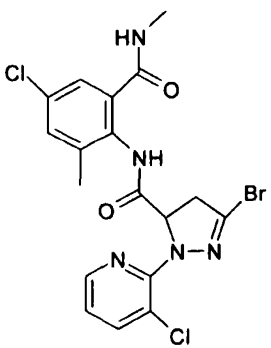
Определение остаточных количеств хлорантранилипрола в воде, почве, клубнях картофеля, яблоках и яблочном соке методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2590—10

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения массовой концентрации хлорантранилипрола в воде в диапазоне 0,005—0,05 мг/л; в почве, клубнях картофеля, яблоках и яблочном соке в диапазоне 0,02—0,2 мг/кг.

Название действующего вещества по ИСО: хлорантранилипрол.

Название по ИЮПАК: 3-бром-4'-хлор-1-(3-хлор-2-пиридил)-2'-метил-6'-(метилкарбамоил)пиразол-5-карбоксанилид.



Эмпирическая формула: $C_{18}H_{14}BrC_2N_5O_2$.

Молекулярная масса: 483,15.

Агрегатное состояние: мелкий порошок.

Цвет, запах: белого цвета без запаха.

Давление насыщенного пара $6,3 \cdot 10^{-9}$ мПа при 25 °С.

Коэффициент распределения в системе октанол/вода при pH 7 и 20 °С: K_{ow} lgP = 2,76.

Растворимость в воде при pH 4 – 0,972; при pH 7 – 0,88; при pH 9 – 0,971 (все мг/дм^3).

Растворимость в органических растворителях: в ацетоне – 3 446, в метаноле – 1 714, в этилацетате – 1 144, в ацетонитриле – 710 (все в мг/дм^3).

Хлорантранилипрол быстро разлагается на свету. Полураспад при фотолизе в стерильном буфере pH 7 0,37 дней при постоянном освещении. При естественном освещении фотолиз хлорантранилипрола медленнее – с $ДТ_{50}$ 33 дня.

Вещество долго сохраняется в почве с $ДТ_{50}$, в лаборатории 200 дней, в поле от 3 до 12 месяцев. Под покровом культур разрушается быстрее.

Стабилен при хранении в течение 2 лет.

Краткая токсикологическая характеристика

Хлорантранилипрол относится к малоопасным веществам по острой пероральной ($ЛД_{50}$ для крыс > 5 000 мг/кг) и накожной ($ЛД_{50}$ > 5 000 мг/кг) токсичности, но к умеренно опасным по ингаляционной ($ЛК_{50}$ (4 ч) для крыс > 5 100 мг/дм^3 воздуха) токсичности. Не обладает генотоксичностью и онкогенными свойствами, не оказывает влияния на репродуктивную функцию.

В Российской Федерации установлены следующие гигиенические нормативы:

ПДК в воде – 0,2 мг/дм^3;

ОДК в почве – 0,2 мг/кг;

МДУ в яблоках – 0,5 и клубнях картофеля – 0,1 мг/кг.

Хлорантранилипрол – инсектицид кишечного действия, нарушающий баланс кальция в миофибриллах мускулов насекомых. Он эффективно подавляет развитие вредителей из отрядов чешуекрылых, жесткокрылых (колорадский жук), двукрылых (минёры).

Применяется для борьбы с грызущими насекомыми с нормой расхода 0,01—0,06 кг д.в. на га в зависимости от культуры в посадках картофеля, винограда, яблоневых садах.

1. Метрологическая характеристика метода

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

Таблица 1

Метрологические параметры для хлорантранилипрола

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, %
Вода	0,005—0,01	100	3	9	11
	0,01—0,05	50	3	9	11
Почва	0,02—0,1	50	4	11	13
	0,1—0,2	25	3	9	11
Клубни картофеля	0,02—0,1	50	2	6	7
	0,1—0,2	25	2	6	7
Яблоки	0,02—0,1	50	2	6	7
	0,1—0,2	25	2	6	7
Яблочный сок	0,02—0,1	50	2	6	7
	0,1—0,2	25	2	6	7

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительные интервалы среднего результата для полного диапазона концентраций ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

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

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, ±, %
Вода	0,005	0,005—0,05	93,9	2,4	± 1,0
Почва	0,02	0,02—0,2	82,3	3,1	± 1,2
Клубни картофеля	0,02	0,02—0,2	81,7	2,6	± 1,0
Яблоки	0,02	0,02—0,2	80,6	2,2	± 0,8
Яблочный сок	0,02	0,02—0,2	88,0	2,2	± 0,9

2. Метод измерения

Метод основан на определении хлорантранилипрола методом капиллярной газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов после его извлечения из почвы, клубней картофеля, яблок этилацетатом, из яблочного сока ацетонитрилом, переэкстракции в диэтиловый эфир с последующим превращением хлорантранилипрола в его основной метаболит IN-EQW78. Из воды хлорантранилипрол извлекают диэтиловым эфиром.

Идентификация проводится по времени удерживания IN-EQW78. Количественное определение – методом абсолютной калибровки в пересчете на хлорантранилипрол.

В предлагаемых условиях анализа метод специфичен. Избирательность обеспечивается путем подбора капиллярной колонки и условий программирования температуры.

3. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

3.1. Средства измерений

Весы аналитические «OHAUS», EP 114 с наибольшим пределом взвешивания до 110 г и дискретностью 0,0001 г, класс точности – специальный (I)	ГОСТ 24104-1
Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания до 600 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г «ACCULAB» V600	
Колбы мерные на 10, 50, 100 $см^3$	ГОСТ 1770-74
Микрошприц на 10 $мм^3$	ТУ 2.833.106
Мерные цилиндры на 10, 25 и 50 мл	ГОСТ 1770-74
Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227-91
Хроматограф газовый HP 6890 Series, GC System с детектором по захвату электронов (ЭЗД). Регистрационный номер в государственном реестре средств измерения	№ 201/978

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Аммиак водный, 25 %, чда	ГОСТ 3760—79
Хлорантранилипрол, CAS 500008-45-7 – аналитический стандарт чистотой не менее 98,0 %	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ацетон, хч	ТУ 6-09-3513—86
Ацетонитрил	ТУ 6-09-3534—87
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Диэтиловый эфир, хч	ГОСТ 6262—79
Гелий очищенный, марки «А»	ТУ 51-940—80
Кислота серная, концентрированная, ч	ГОСТ 4204—77
Натрий сернокислый (сульфат), безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрия хлорид, хч	ГОСТ 4233—77
Этиловый эфир уксусной кислоты, чда	ГОСТ 22300—76

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб «SKLO UNION TYP LT1»	
Ванна ультразвуковая «UNITRA» UNIMA OLSZTYN UM-4	
Виалы с тефлоновыми прокладками, Aldrich, cat. № Z27.702-9	
Воронки лабораторные, стеклянные	ГОСТ 25336—82
Воронки делительные на 250 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Испаритель ротационный Rota vapor R110 Buchi или ИР-1М, с водяной баней	ТУ 2 5-11-917—74
Колбы конические плоскодонные на 250 мл	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные со шлифом (концентраторы) на 100 и 250 $см^3$, ТС	ТУ 92-891.029—91
Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая Rxi-5ms (5 % фенилсилоксана и 95 % метилсилоксана), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, фирмы «Рестек»	
Нагревательный блок для виал, Dri-Block DB-3, Tecam	
Насос диафрагменный FT.19 фирмы «KNF Neu Laboport»	
Фильтры бумажные «красная лента»	ТУ 6-09-1678—86

Центрифуга MPW-350e с набором полипропиленовых банок емкостью 200 мл

Допускается применение хроматографических колонок и 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—88, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—79, 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—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—90.

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 определению

7.1. Приготовление рабочих растворов

7.1.1. Приготовление стандартных растворов

100 мг хлорантранилипрола (аналитического стандарта) вносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют навеску в ацетоне на УЗВ и доводят объем до метки ацетоном (стандартный раствор № 1, концентрация 1 $мг/см^3$). Раствор хранится в холодильнике не более 120 суток.

Методом последовательного разбавления исходного раствора № 1 ацетоном готовят стандартный раствор № 2 с концентрацией 10,0 $мкг/см^3$, который может храниться в холодильнике не более 30 суток.

Из стандартного раствора № 2 путем последовательного разбавления готовят рабочие растворы для дериватизации с концентрациями: 0,2; 0,4; 1,0; 2,0 $мкг/см^3$, которые также используются для внесения в матрицу при отработке и апробации методики. Растворы можно хранить в холодильнике не более 5 суток.

7.1.2. Приготовление 1,0 % водного раствора аммиака для дериватизации

Раствор готовят под тягой, строго соблюдая технику безопасности.

В мерную колбу объемом 25 $см^3$ осторожно приливают 1 $см^3$ аммиака к дистиллированной воде. Перемешивают раствор и доводят объем до метки водой. Полученный раствор хранят под тягой в течение одного месяца.

7.1.3. Приготовление раствора 4н водного раствора серной кислоты

Раствор готовят под тягой, строго соблюдая технику безопасности.

В мерную колбу объемом 1 $дм^3$ осторожно приливают 112 $см^3$ концентрированной серной кислоты к дистиллированной воде. Осторожно перемешивают раствор, добавляют воды, но не до метки. Когда раствор остынет, его доводят водой до метки.

7.2. Превращение хлорантранилипрола в IN-EQW78

К сухому остатку в виале добавляют 0,4 мл ацетонитрила и растворяют остаток на УЗВ 2 мин. В виалу добавляют 1 мл 1,0 %-го водного раствора аммиака и перемешивают содержимое на УЗВ еще 2 мин. Плотно (!) закрывают виалу пробкой и помещают в блок для виал, нагретый до 75 °С. Виалу выдерживают в блоке в течение 2 ч. Далее виалу охлаждают до комнатной температуры, добавляют в нее 10 мл этилаце-

тата и интенсивно встряхивают смесь. После полного разделения фаз из верхнего этилацетатного слоя аликвоту 5 см^3 переносят в концентратор и выпаривают растворитель на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Сухой остаток растворяют в 10 см^3 ацетона. Полученный раствор хроматографируют.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Для установления градуировочной характеристики отбирают по 1 см^3 каждого рабочего раствора для дериватизации в отдельные виалы (раздел 7.1.1), удаляют растворитель током теплого воздуха и проводят дериватизацию, как указано в разделе 7.2. Получают 4 раствора для градуировки с концентрациями: 0,1; 0,05; 0,02; 0,01 мкг/см^3 в пересчете на хлорантранилипрол.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади (высоты) пика от концентрации хлорантранилипрола в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.7. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений.

8. Отбор проб и хранение

Отбор проб производится в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» № 2051-79 от 21.08.1979, а также в соответствии с ГОСТ Р 51592—2000 «Вода. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 1743.01—83 «Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 26950—89 «Почвы. Отбор проб», ГОСТ 659—79 «Соки плодовые и ягодные натуральные. ТУ», ГОСТ 7176—85 «Картофель свежий продовольственный, заготовляемый и поставляемый. ТУ», ГОСТ 26832—86 «Картофель свежий для переработки на продукты питания. ТУ», ГОСТ 27572—87 «Яблоки свежие для промышленной переработки. ТУ».

Пробы воды хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более 10 суток.

Для подготовки проб почвы к длительному хранению почву подсушивают при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Сухие почвенные образцы могут храниться в темной таре в течение года. Перед анализом сухую почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

Пробы клубней картофеля и яблок хранят в холодильнике в полиэтиленовых пакетах при температуре 0—4 °С не более суток. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в морозильной камере при температуре –18 °С до 2 лет. Перед анализом яблоки и клубни картофеля размораживают и измельчают на терке.

Пробы яблочного сока хранят в стеклянной герметично закрытой таре в холодильнике при температуре 4 °С не более 5 суток.

9. Проведение определения

9.1. Вода

Пробу воды объемом 100 $см^3$ переносят в делительную воронку, подкисляют 4н водным раствором серной кислоты до pH 2 (около 2 $см^3$), добавляют 50 $см^3$ диэтилового эфира и интенсивно встряхивают в течение 2 мин. **Осторожно! Кипит!**

После полного разделения слоев нижний водный слой собирают в плоскодонную колбу объемом 250 $см^3$, а верхний эфирный собирают в концентратор емкостью 250 $см^3$ через слой безводного сульфата натрия. Водную фракцию возвращают в делительную воронку. Повторяют экстракцию еще дважды, используя каждый раз по 30 $см^3$ диэтилового эфира. Экстракты объединяют и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Сухой остаток переносят тремя порциями по 2 $см^3$ ацетона в виалу и проводят дериватизацию по п. 7.2. После дериватизации аликвоту 2 $см^3$ этилацетата из виалы переносят в концентратор и выпаривают растворитель на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Сухой остаток в концентраторе разводят в 10 $см^3$ ацетона и аликвоту 1 $мм^3$ вводят в хроматограф.

9.2. Почва

9.2.1. Экстракция

Навеску 10 г почвы помещают в центрифужную полипропиленовую банку объемом 250 $см^3$ и смачивают её 10 $см^3$ дистиллированной воды. К навеске добавляют 50 $см^3$ этилацетата и встряхивают смесь на встряхивателе 45 мин. Затем пробу центрифугируют 5 мин при 4 000 об./мин и фильтруют полученный экстракт методом декантации через фильтр «красная лента» в концентратор емкостью 250 $см^3$. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 30 $см^3$ этилацетата, встряхивая смесь каждый раз по 30 мин. Объединенный экстракт выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре водяной бани не выше 35 °С.

9.2.2. Очистка экстракта

К остатку в концентраторе добавляют двумя порциями 100 мл воды, ополаскивают стенки концентратора и переносят водную фазу в делительную воронку емкостью 250 $см^3$. Водную фазу подкисляют 4н серной кислотой до pH 2 (около 2 $см^3$), добавляют 50 $см^3$ диэтилового эфира и интенсивно встряхивают в течение 2 мин. **Осторожно! Кипит!**

После полного разделения слоев нижний водный слой собирают в плоскодонную колбу объемом 250 $см^3$, а верхний эфирный собирают в концентратор емкостью 250 $см^3$ через слой безводного сульфата натрия. Водную фракцию возвращают в делительную воронку. Повторяют экстракцию еще дважды, используя каждый раз по 30 $см^3$ диэтилового эфира. Экстракты объединяют и выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Сухой остаток переносят тремя порциями по 2 $см^3$ ацетона в виалу и проводят дериватизацию по п. 7.2. После дериватизации аликвоту 5 $см^3$ этилацетата из виалы переносят в концентратор и выпаривают растворитель на ротационном вакуумном испарителе при температуре водяной бани не выше 35 °С. Сухой остаток в концентраторе разводят в 10 $см^3$ ацетона и аликвоту 1 $мм^3$ вводят в хроматограф.

9.4. Клубни картофеля

9.4.1. Экстракция

Навеску (10 г) измельченных клубней картофеля помещают в полипропиленовую банку объемом 250 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ этилацетата и встряхивают смесь на встряхивателе 45 мин. Фильтруют полученный экстракт методом декантации через фильтр «красная лента» в концентратор емкостью 250 $см^3$. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 30 $см^3$ этилацетата, встряхивая смесь каждый раз по 30 мин. Объединенный экстракт выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре водяной бани не выше 35 °С.

Далее проводят очистку экстракта, как описано в п. 9.2.2.

9.5. Яблоки

9.5.1. Экстракция

Навеску (10 г) измельченных яблок помещают в полипропиленовую банку объемом 250 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ этилацетата и встряхивают смесь на встряхивателе 45 мин. Фильтруют полученный экстракт методом декантации через фильтр «красная лента» в концентратор ем-

костью 250 $см^3$. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 30 $см^3$ этилацетата, встряхивая смесь каждый раз по 30 мин. Объединенный экстракт выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре водяной бани не выше 35 °С.

Далее проводят очистку экстракта, как описано в п. 9.2.2.

9.6. Яблочный сок

9.6.1. Экстракция

Навеску (10 г) сока разводят 20 $см^3$ насыщенного раствора хлористого натрия и помещают в полипропиленовую банку. К навеске добавляют 40 $см^3$ ацетонитрила и встряхивают смесь на встряхивателе 20 мин. Затем экстракт переносят в делительную воронку и после полного разделения слоев нижний водный слой собирают в ту же полипропиленовую банку, а верхний ацетонитрильный собирают в концентратор емкостью 250 $см^3$ через слой безводного сульфата натрия. Повторяют экстракцию еще дважды, используя по 40 $см^3$ ацетонитрила, встряхивая смесь каждый раз по 20 мин. Объединенный ацетонитрильный экстракт выпаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха при температуре водяной бани не выше 35 °С.

Далее проводят очистку экстракта, как описано в п. 9.2.2.

9.7. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый HP 6890 Series, GC System с детектором по захвату электронов (ЭЗД), в модификации с электронным управлением пневматической системы (ЭУПС).

Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая Rxi-5ms (5 % фенилсилоксана и 95 % метилсилоксана), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Температура детектора – 320 °С, поток обдува анода (азот) – 6,0 мл/мин, поток поддува – 58,5 мл/мин.

Температура испарителя – 300 °С, тип газа гелий, режим Split, давление 24,5 psi, деление потока 20 : 1, split поток 30,0 мл/мин.

Программированный нагрев колонки с 180 °С (выдержка 1 мин) по 25 град./мин до 270 °С, с 270 °С по 5 град./мин до 300 °С (выдержка 10 мин), режим постоянный поток, поток колонки 1,5 мл/мин, средняя скорость 40 см/с.

Абсолютное время удерживания IN-EQW78 – 14,036 мин ± 3 %.

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,01—0,1 нг.

Каждую анализируемую пробу вводят в хроматограф 3 раза и вычисляют среднюю площадь пика.

Образцы, дающие пики больше, чем стандартный раствор IN-EQW78 с концентрацией 0,1 мкг/мл в пересчете на хлорантранилипрол, соответственно разбавляют.

Количественное определение хлорантранилипрола проводят по методу абсолютной калибровки посредством сравнения с хроматограммами стандартных растворов IN-EQW78 с концентрацией 0,01—0,1 мкг/см^3 в пересчете на хлорантранилипрол.

10. Обработка результатов анализа

Для обработки результатов хроматографического анализа используется программное обеспечение химического анализа HP GC ChemStation Rev. A.06.03RUS.

Альтернативная обработка результатов.

Содержание хлорантранилипрола рассчитывают по формуле:

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

X – содержание хлорантранилипрола в пробе, мг/кг;

$S_{ст}$ – высота (площадь) пика стандарта, мВ;

$S_{пр}$ – высота (площадь) пика образца, мВ;

A – концентрация стандартного раствора, мкг/см^3;

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

m – масса анализируемого образца, г;

P – содержание хлорантранилипрола 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:

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

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:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг;

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

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 0,02 мг/кг*»*

* *0,02 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:

$$C_д = \Delta_{л,\overline{x}} + \Delta_{л,\overline{x}'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{л,\overline{x}}$ ($\pm \Delta_{л,\overline{x}'}$) – 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;

$$\Delta = \delta \cdot \overline{X}/100,$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 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 и 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 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 двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

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

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

gost.e-ecolog.ru